

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AGENTES MINERALIZADORES E SEUS EFEITOS NAS CARACTERÍSTICAS  
MORFOLÓGICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE ALUMINAS CALCINADAS

Daniela Riello Gomes de Oliveira

São Carlos

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AGENTES MINERALIZADORES E SEUS EFEITOS NAS CARACTERÍSTICAS  
MORFOLÓGICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE ALUMINAS CALCINADAS**

Daniela Riello Gomes de Oliveira

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48a Oliveira, Daniela Riello Gomes de  
Agentes mineralizadores e seus efeitos nas  
características morfológicas e físico-químicas de  
aluminas calcinadas / Daniela Riello Gomes de  
Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
130 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Aluminas. 2. AlF<sub>3</sub>. 3. Mineralizadores. 4. Área  
superficial. I. Título.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo - USP (2012).





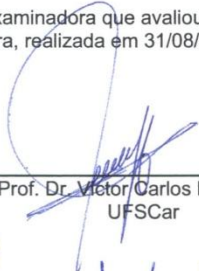
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Daniela Riello Gomes de Oliveira, realizada em 31/08/2015:



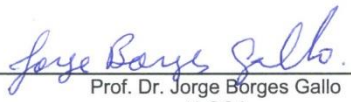
---

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli  
UFSCar



---

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa  
UFSCar



---

Prof. Dr. Jorge Borges Gallo  
ALCOA





## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Pandolfelli pela oportunidade oferecida e pelos ensinamentos, apoio e orientações durante o decorrer do mestrado.

À Dra. Mariana Albuquerque pela amizade, paciência e auxílio em todos os desafios que vivenciamos juntas no início de minha carreira profissional.

Agradeço aos colegas do GEMM, especialmente ao Dan Myiaji pela amizade, ao técnico Guilherme Morbioli e aos alunos de iniciação Murilo Moreira, Fernanda Fonseca e Cinthia Ogata pelo auxílio no desenvolvimento desta dissertação.

A Alcoa Poços de Caldas pelo suporte técnico e financeiro dispensados neste trabalho, especialmente nas pessoas de Jorge Gallo e Julio Carvalho.

À FIRE (Federation for International Refractory Research and Education) e ao Centro de Pesquisas da Kerneos, nas pessoas de Chris Parr, Carl Zetterström e Eric Frier, pela possibilidade do estágio na França e por toda a interação, ensinamentos e vivência possibilitada pela bolsa oferecida.

À agência financiadora CNPq e ao PPGCEM, pela bolsa de estudo e apoio financeiro dispensados para execução deste trabalho.

Finalmente, aos meus pais e noivo pela paciência e apoio durante todos os momentos de dificuldade.



## RESUMO

A calcinação é uma etapa importante no processo de produção da alumina alfa, influenciando várias propriedades do particulado e do produto que a contém. A utilização de aditivos durante esta etapa tem-se mostrado promissora, uma vez que estes agentes mineralizadores, como é o caso dos fluoretos, atuam diminuindo a temperatura de transformação de aluminas de transição para a fase alfa. Diante deste cenário, este trabalho teve como objetivo compreender a influência de três diferentes aditivos (fluoreto sólido, fluoreto solúvel e sementes) nas propriedades da alumina calcinada, por meio de uma abordagem sistêmica que se assemelhasse às condições reais da indústria e focando em aspectos técnicos como morfologia e tamanho de cristais primários, área superficial, teor de alumina alfa e possível redução da concentração de sódio. Na literatura podem ser encontradas diversas teorias sobre a atuação de tais aditivos, entretanto, nenhuma avaliação experimental foi realizada para comprovar seus mecanismos. Neste trabalho, o comportamento do mineralizador  $\text{AlF}_3$ , bem como do fluoreto solúvel, foi investigado pela utilização das técnicas DTA-TG-MS. Os resultados indicaram que a presença de fluoreto em aluminas de transição leva a formação de compostos gasosos que são responsáveis por acelerar o transporte de massa, reduzindo assim a temperatura e energia de calcinação necessária para obtenção da fase alfa. Estes mineralizadores também apresentaram influência nas propriedades da alumina, como aumento do tamanho do cristal primário e redução da área superficial. Propriedades ótimas podem ser obtidas balanceando-se o teor de aditivo em relação à temperatura empregada. Outros aditivos, como o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , podem ser utilizados para redução do teor de sódio. Este trabalho evidencia que a eficiência dos mesmos está diretamente relacionada a um bom confinamento de gases dentro do ambiente de calcinação utilizado.



## **MINERALIZERS AND THEIR EFFECTS ON MORPHOLOGICAL AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CALCINED ALUMINAS**

### **ABSTRACT**

Calcination is an important step in the alumina production process, affecting the final properties of the resulting powder and the attained product. Over the previous decades, attempts have been conducted to understand this process aiming to decrease the calcination temperature and time, additionally to the improvement of the alumina properties. In this sense, the use of additives is promising as these mineralizers, like fluorides, act decreasing the transformation temperature from the transition alumina to the alpha phase. In this context, this study addressed the understanding of the influence of three different additives (solid fluoride, soluble fluoride and seeds) on the properties of the calcined alumina, considering the actual condition of the industry and focusing in technical aspects such as morphology, surface area, primary crystal size, alpha content and the soda decrease. There are several theories about the working reaction of these additives, however, no experimental procedure was carried out to prove those mechanisms. In this work, the  $\text{AlF}_3$  and the soluble fluoride's mechanism reaction were investigated by using DTA-TG-MS techniques. The results showed that the presence of fluoride in transition aluminas leads to the generation of gaseous compounds which are responsible for speeding up the mass transportation, thus, decreasing the temperature and energy required for obtaining the alpha phase. These mineralizers also influenced the alumina properties, such as an increase in the primary crystal size and a decrease in the surface area. The optimum properties can be attained by the right balance between temperature and mineralizer content. Other additives sources, such as  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , can be used for decreasing the soda content. This work highlights that their efficiency is directly related to a suitable gas confinement inside of the calciner.





## PUBLICAÇÕES

RIELLO, D., BRAULIO, M., GALLO, J., CARVALHO, J., PANDOLFELLI, V. C.,  
Efeito de agentes mineralizadores nas características morfológicas e físico-  
químicas de aluminas calcinadas. In: VI Congresso Brasileiro do Alumínio -  
ABAL. **Anais...** São Paulo - SP. Abril, 2014.

RIELLO, D., ZETTERSTROM, C., PARR, C., BRAULIO, M., GALLO, J.,  
PANDOLFELLI, V. C.  $\text{AlF}_3$  mechanism and its influence on the calcined alumina  
properties. In: Unified International Technical Conference on Refractories -  
UNITECR. **Anais..** Vienna - Áustria, Setembro , 2015.





**ÍNDICE DE ASSUNTOS**

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 JUSTIFICATIVA.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
4.1 Processo produtivo da alumina.....	7
4.1.1 Processo Bayer: produção do hidróxido de alumínio.....	7
4.1.2 Etapa de calcinação: forno rotativo e calcinador de leito fluidizado .....	8
4.2 Estruturas cristalinas e aplicações.....	11
4.2.1 Aluminas de transição .....	11
4.2.2 Alumina alfa .....	12
4.2.3 Aplicações .....	13
4.3 Rotas de calcinação .....	13
4.3.1 Características físicas e morfológicas do produto calcinado .....	15
4.4 Aditivos modificadores de rota.....	17
4.4.1 Sementes.....	17
4.4.1.1 Adição de sementes no processo sol-gel .....	17
4.4.2 Vapor de água .....	19
4.4.3 Aditivos inibidores da conversão alfa.....	21
4.4.4 Mineralizadores .....	22
4.4.4.1 Boratos e Cloretos .....	23
4.4.4.2 Fluoretos.....	24
4.5 Análise crítica da literatura.....	37
5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
5.1 Precursor .....	41
5.2 Aditivos .....	42

5.2.1 Sementes de alumina.....	42
5.2.1.1 Alumina de transição A-1T .....	42
5.2.1.2 Micro-alumina.....	43
5.2.2 Mineralizadores .....	44
5.2.2.1 $\text{AlF}_3$ .....	44
5.2.2.2 Calcinação.....	45
5.2.2.3 Adsorção de fluoretos .....	46
5.2.2.4 Moabilidade .....	48
5.3 Estudo da redução de sódio.....	48
5.3.1 Lixiviação.....	48
5.3.2 Aditivo mineralizador .....	48
5.4 Técnicas de caracterização.....	49
5.4.1 Detecção e quantificação de alumina alfa .....	49
5.4.2 Morfologia.....	49
5.4.3 Área superficial específica .....	49
5.4.4 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria.....	49
5.4.5 DTA-TG-MS (Differential Thermal Analysis - Thermogravimetry - Mass spectrometry) .....	50
5.4.6 Tamanho de cristal primário.....	51
5.4.7 Teor de sódio .....	51
5.4.8 Adsorção de fluoreto .....	51
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
6.1 Caracterização dos materiais precursores .....	53
6.2 Mineralizadores .....	57
6.2.1 $\text{AlF}_3$ .....	57
6.2.1.1 Análises de gases desprendidos por DTA-TG-MS.....	60
6.2.1.2 Análise do mineralizador, $\text{AlF}_3$ .....	63
6.2.1.3 Mecanismo de atuação proposto para o $\text{AlF}_3$ .....	65
6.2.1.4 Influência do $\text{AlF}_3$ nas propriedades físico-químicas das aluminas..	67
6.2.2 Avaliação de diferentes metodologias de mistura .....	75
6.2.3 Bifluoreto de amônio (BFA) .....	83
6.2.3.1 Avaliação das condições ótimas de adsorção.....	83

6.2.3.2 Influência do BFA durante a calcinação .....	87
6.2.3.3 Mecanismo de atuação do BFA.....	90
6.2.3.4 Aumento da eficiência do BFA.....	92
6.2.3.5 Análise da viabilidade da utilização do BFA .....	101
6.2.4 Moabilidade .....	103
6.2.5 Redução do teor de sódio.....	105
6.2.5.1 Lixivação ácida .....	105
6.2.5.2 Mineralizador NH <sub>4</sub> Cl .....	107
6.3 Sementes.....	109
6.3.1 Utilização da A-1T 0020 como semente .....	109
6.3.2 Avaliação do efeito semente com o uso de micro-aluminas .....	111
6.3.3 Avaliação da viabilidade de utilização de sementes no processo da Alcoa .....	115
7 CONCLUSÕES.....	117
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	121
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Pressão de vapor de diferentes compostos à temperatura de 1000°C. Adaptado de [70].	31
Tabela 4.2. Mecanismo de atuação de mineralizadores sob o ponto de vista de diferentes autores.	31
Tabela 4.3. Principais autores e resultados obtidos referentes a utilização de mineralizadores.	38
Tabela 5.1. Valores de especificação e típicos para o precursor alumina de transição, A-1.	41
Tabela 5.2. Valores de especificação e típicos para o precursor hidróxido de alumínio, C-30.	41
Tabela 5.3. Propriedades físico-químicas de aluminas de transição A-1T, coletadas em diferentes tempos de campanha.	42
Tabela 5.4. Propriedades físicas da micro-alumina, fornecida pela Elkem.	44
Tabela 5.5. Parâmetros físico-químicos do mineralizador $\text{AlF}_3$ (Fluorsid).	45
Tabela 5.6. Relação massa carga (m/z) dos fragmentos iônicos analisados pelo espectrômetro de massas.	50
Tabela 5.7. Diferentes condições para a adsorção de fluoreto na superfície da alumina.	52
Tabela 6.1. Perda de massa (%) durante a transformação de fase à alfa, em função do teor de $\text{AlF}_3$ adicionado para os diferentes precursores.	59
Tabela 6.2. Análise EDX do $\text{AlF}_3$ calcinado à 1200°C, por 1 hora	65
Tabela 6.3. Valores do teor de alfa (%) obtidos para as aluminas de transição calcinadas com adição de diferentes teores de $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos.	68
Tabela 6.4. Valores do teor de alfa (%) obtidos para o hidróxido calcinado com adição de diferentes teores de $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos.	68
Tabela 6.5. Valores de área superficial das aluminas de transição calcinadas com adição de diferentes teores de $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas.	70

Tabela 6.6. Valores de área superficial das amostras de hidróxido calcinadas com adição de diferentes teores de $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas. ....	71
Tabela 6.7. Experimentos realizados com diferentes condições de homogeneização de 0,45 %-p. de $\text{AlF}_3$ em A-1 e seus respectivos resultados após a calcinação à $1020^\circ\text{C}$ por 30 minutos, sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	76
Tabela 6.8. Medidas de área superficial das amostras de A-1 calcinadas à $1020^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos, com adição de 0,45 %-p. $\text{AlF}_3$ , posicionado em diferentes camadas. ....	80
Tabela 6.9. Influência do teor inicial de BFA na porcentagem de fluoreto adsorvido. Lixiviações em meio aquoso de ácido acético, $\text{pH} = 2,7$ e temperatura ambiente. ....	83
Tabela 6.10. Fluoreto adsorvido em diferentes temperaturas de lixiviação, teor de 0,45%-p. BFA e $\text{pH}=2,7$ .....	85
Tabela 6.11. Teor de fluoreto adsorvido em diferentes meios aquosos, $\text{pH} = 2,7$ , 0,45% -p. de BFA (temperatura ambiente).....	86
Tabela 6.12. Valores de área superficial para amostras calcinadas na presença de 0,45% -p. de $\text{AlF}_3$ e BFA, sob diferentes temperaturas e um patamar de 30 minutos. ....	88
Tabela 6.13. Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) das amostras de alumina de transição A-1, por 30 minutos, calcinadas na presença de 0,45 %-p. de $\text{AlF}_3$ ou BFA, sob diferentes temperaturas.....	95
Tabela 6.14. Valores de $D_{50}$ obtidos para as amostras calcinadas na presença de 0,45 %-p. de $\text{AlF}_3$ ou BFA em A-1, calcinadas à $1030^\circ\text{C}$ , por 30 minutos...	96
Tabela 6.15. Valores de área superficial das amostras calcinadas na presença de 0,2 %-p. de $\text{AlF}_3$ ou BFA em A-1, à $1080^\circ\text{C}$ sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , por 30 minutos. ....	99
Tabela 6.16. Valores de tamanho de cristal primário (representado pelo valor de $D_{50}$ ) das amostras calcinadas na presença de 0,2 %-p. de $\text{AlF}_3$ ou BFA em A-1, à $1080^\circ\text{C}$ sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , por 30 minutos. ....	100
Tabela 6.17. Concentração de sódio do filtrado e das aluminas A-1 calcinadas à $1250^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos, para lixiviação em água, HCl e Hac. ....	106

Tabela 6.18. Teor de sódio (%) para as aluminas calcindas na presença de diferentes teores de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , para as temperaturas de 1250, 1350 e 1450°C, por 30 minutos..... 107

Tabela 6.19. Valores de área superficial e teor de fase alfa para as amostras calcinadas do precursor e adições de 10% de semente (A-1T). A variação de área superficial foi incluída para comparação. .... 110

Tabela 6.20. Valores de área superficial para as amostras calcinadas do precursor e adições de 10% de semente (micro-alumina). .... 113





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Valor total (em milhões de toneladas) de alumina produzida mundialmente no ano de 2014 [1].....	1
Figura 4.1. Esquema de forno rotativo para calcinação de alumina. Adaptado de Wikipédia [9].....	9
Figura 4.2. Esquema de calcinador de Leito Fluidizado utilizado pela Alcoa: (1) precipitador eletrostático; (2) vaso de retenção; (3) pré-aquecedor; (C1, C2, C5, C6 e C7) ciclones. Adaptado de Gallo [10]. ....	10
Figura 4.3. Estruturas cristalinas da (a) alumina alfa, projetada no plano (2110) e (b) alumina-beta. Adaptado de [18,19].....	12
Figura 4.4. Rotas de decomposição térmica da gibsita, segundo diferentes autores sob diferentes variáveis. Adaptado de Perander et al [8]. ....	14
Figura 4.5. Micrografia eletrônica de varredura evidenciando as mudanças morfológicas no hidróxido de alumínio durante a calcinação. Adaptado de Konishi et al [6] (os autores não identificaram as magnificações das imagens). ....	16
Figura 4.6. Efeito da temperatura nas propriedades físicas da alumina calcinada. Adaptado de Carbone [7]. ....	16
Figura 4.7. Variação de temperatura da transformação de fase $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para diferentes adições de semente. Adaptado de Nordahl et al [28]. ....	22
Figura 4.8. Influência de diferentes fontes de fluoreto na temperatura de transformação polimórfica $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sob uma taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Adaptado de Zivkovic et al [56]. ....	25
Figura 4.9. Análise térmica diferencial (DTA) para adição de diferentes teores de $\text{AlF}_3$ em hidróxido de alumínio. Adaptado de Zivkovic [60]. ....	27
Figura 4.10. Efeito da concentração de $\text{AlF}_3$ na morfologia da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a) 2% $\text{AlF}_3$ ; (b) 10% $\text{AlF}_3$ e (c) 20% $\text{AlF}_3$ . ....	36
Figura 4.11. Morfologia do cristal de alumina alfa cristalizado a $1100^\circ\text{C}$ por 1 h, na presença de $\text{AlF}_3$ . Adaptado de Daimon e Kato [65]. ....	37

- Figura 5.1. Desenho esquemático do cadinho de alumina utilizado nos experimentos realizados na mufla, dividido virtualmente em quatro camadas e com a presença de um termopar posicionado na primeira camada. .... 46
- Figura 5.2. Diagrama das etapas realizadas para adsorção de fluoreto na alumina A-1 (HAc = ácido acético e Fs = fluoreto solúvel). .... 47
- Figura 6.1. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra do precursor alumina de transição (A-1), em diferentes magnificações. .... 53
- Figura 6.2. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra do precursor hidrato (C-30), em diferentes magnificações. .... 54
- Figura 6.3. Difratogramas de raios X dos precursores A-1 (a) e C-30 (b) antes e após calcinação em diferentes temperaturas. .... 55
- Figura 6.4. Curvas DSC/TG para os precursores utilizados (a) alumina de transição e (b) hidróxido de alumínio. Taxa de aquecimento de  $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$ . .... 56
- Figura 6.5. Curvas de DSC/DTG para diferentes adições de  $\text{AlF}_3$  em (a) A-1 e (b) hidróxido de alumínio. .... 57
- Figura 6.6. Temperatura do pico exotérmico de transformação à alumina alfa, de acordo com o teor de  $\text{AlF}_3$  adicionado. .... 59
- Figura 6.7. Perdas de massa dos picos exotérmicos em função do teor de  $\text{AlF}_3$  adicionado para as amostras de (a) hidróxido e (b) A-1. .... 60
- Figura 6.8. Curvas de DTA-TG para 0 e 3% de  $\text{AlF}_3$  em (a) alumina de transição e (e) hidróxido. Curvas de corrente iônica para os fragmentos  $m/z =$  (b) e (f) 18, (c) e (g) 19, (d) e (h) 20, para a alumina de transição e hidróxido, respectivamente. .... 61
- Figura 6.9. Difratograma de raios X do mineralizador  $\text{AlF}_3$  sem calcinar e calcinado à  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1200^{\circ}\text{C}$ , por 1 hora. .... 63
- Figura 6.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do mineralizador  $\text{AlF}_3$  (a) puro e calcinado à (b)  $900^{\circ}\text{C}$ , (c)  $1000^{\circ}\text{C}$  e (d)  $1100^{\circ}\text{C}$ . .... 64
- Figura 6.11. Tamanho de cristal primário para as amostras de (a) alumina de transição e (b) hidrato calcinados com diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos. .... 71
- Figura 6.12. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) para as amostras de alumina de transição mineralizadas à  $1050^{\circ}\text{C}$  (a, e, i),  $1100^{\circ}\text{C}$  (b, f, j),  $1200^{\circ}\text{C}$

(c, g, k) e 1300°C (d, h, l). Adições de 0,45 %-p. (a-d), 0,6 %-p. (e-h) e 1 %-p. (i-l). de  $\text{AlF}_3$ , durante 30 minutos..... 73

Figura 6.13. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) para as amostras de hidróxido de alumínio mineralizadas à 1050°C (a, e, i), 1100°C (b, f, j), 1200°C (c, g, k) e 1300°C (d, h, l). Adições de 0,45 %-p. (a-d), 0,6 %-p. (e-h) e 1 %-p. (i-l). de  $\text{AlF}_3$ , durante 30 minutos..... 74

Figura 6.14. Micrografia eletrônica de varredura de hidróxido calcinado na presença de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$ , à 1200°C, durante 30 minutos. .... 75

Figura 6.15. Evolução da temperatura dentro do cadinho para adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  localizado em diferentes camadas da amostra (topo ou fundo). O termopar foi posicionado na camada superior (topo) do cadinho..... 78

Figura 6.16. Difratogramas de raios X das diferentes camadas da A-1 calcinada à 1020°C com adição de 0,45 %-p.  $\text{AlF}_3$  concentrado no (a) topo e (b) fundo do cadinho. .... 79

Figura 6.17. Evolução da temperatura dentro do cadinho para uma adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  (homogeneizado à seco), sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à diferentes temperaturas de patamar. O termopar foi localizado na camada do topo. .... 81

Figura 6.18. Teor de fluoreto adsorvido (%) em função do pH, ajustado com ácido acético. Teor inicial de BFA de 0,45%-p. e temperatura ambiente..... 85

Figura 6.19. Curvas de DSC obtidas para adições de 0,45% -p. dos mineralizadores  $\text{AlF}_3$  e BFA. .... 87

Figura 6.20. Micrografias eletrônica de varredura das amostras de A-1 calcinadas com 0,45 %-p. BFA adsorvido, utilizando lixiviação à 50°C, à 1100°C (a) e 1200°C (b). .... 89

Figura 6.21. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas à 1100°C, com adição de 0,45 %-p. dos diferentes mineralizadores..... 89

Figura 6.22. Curvas de DTA-TG para 0 e 3% de BFA em alumina de transição A-1. Curvas de corrente iônica para os fragmentos  $m/z = 18, 19, 20$  e  $44$ . .... 91

Figura 6.23 Evolução da temperatura durante o tempo de patamar de (a) 1000°C, (b) 1020°C e (c) 1030°C, para uma adição de 0,45 %-p. dos diferentes mineralizadores, na alumina A-1..... 93

- Figura 6.24. Foto de uma pedra formada após a calcinação da alumina A-1 na presença de  $\text{AlF}_3$ . ..... 94
- Figura 6.25. Micrografias eletrônicas de varredura para adições de 0,45 % de  $\text{AlF}_3$  (a) 1ª, (b) 2ª camada e BFA (c) 1ª e (d) 2ª camada, em A-1. Os materiais foram calcinados à 1030°C por 30 minutos, à 10°C.min<sup>-1</sup>. ..... 97
- Figura 6.26. Curvas de DSC obtidas para adições de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5% BFA em A-1. Taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> de 25 à 1300°C. .... 98
- Figura 6.27. Evolução da temperatura dentro do cadinho reacional para adições de 0,45; 0,2 e 0,1 %-p. de BFA em A-1. As amostras foram calcinadas à 1020, 1080 e 1100°C, respectivamente, sob uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>. ..... 98
- Figura 6.28. Micrografias eletrônicas de varredura de 0,1 %-p. à 1100°C de (a)  $\text{AlF}_3$  e (c) BFA e 0,2 %-p. à 1080°C de (b)  $\text{AlF}_3$  e (d) BFA. .... 100
- Figura 6.29. Distribuição de tamanhos de partículas obtidos na análise por MALVERN para a amostra de 1 %-p.  $\text{AlF}_3$  em A-1, calcinada à 1100°C, moído no moinho de WC e no almofariz. .... 103
- Figura 6.30. Micrografia eletrônica de varredura de A-1 calcinada à 1200°C (a) sem aditivo e (b) com adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$ . ..... 104
- Figura 6.31. Mudança de pH durante a etapa de lixivação da alumina A-1 em água, ácido clorídrico e ácido acético, durante 20 minutos. .... 105
- Figura 6.32. Redução do teor de sódio para diferentes adições de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em (a) A-1 e (b) hidrato, calcinados sob diferentes temperaturas durante 30 minutos. .... 108
- Figura 6.33. Difratogramas de raios X das amostras de A-1 com adição de 10% de semente A-1T, calcinadas em diferentes temperaturas. .... 109
- Figura 6.34. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas com adição de 10% de A-1T 0020 em A-1, calcinada à 1050°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) e 1300°C (d), por 30 minutos. .... 111
- Figura 6.35. Difratograma de raios X da semente de micro-alumina..... 112
- Figura 6.36. Curva de DSC/DTG das amostras de A-1, micro-alumina e adição de 10% de micro-alumina em A-1. .... 113

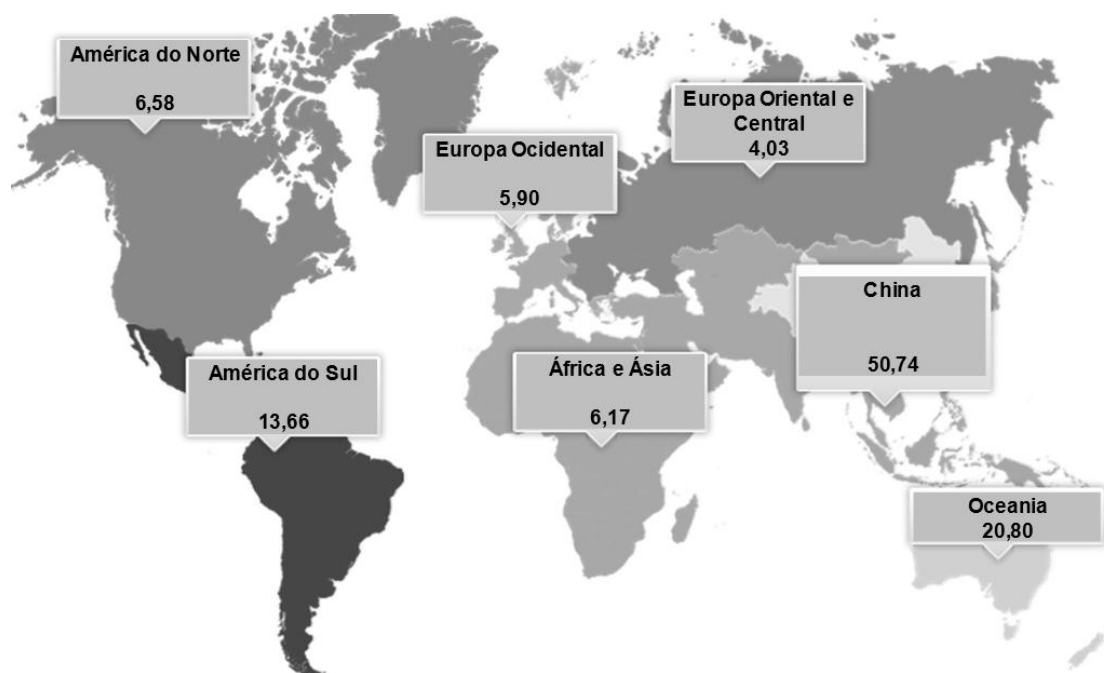
Figura 6.37. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as misturas de 10% micro-alumina: sem calcinar (a), calcinada à 1000°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d), 1300°C, por 30 minutos. .... 114



## 1 INTRODUÇÃO

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um composto puro inorgânico produzido a partir da calcinação de hidróxido de alumínio e que pode ser classificado em duas categorias do ponto de vista de aplicação: aluminas de grau metalúrgico (*smelting grade aluminas*, SGA) e de grau químico.

Na Figura 1.1 pode-se observar a produção total de alumina em 2014 dividida por regiões: 107,88 milhões de toneladas foram produzidas no mundo, sendo 94% deste volume referente às aluminas SGA [1], principal matéria-prima no processo de eletrólise Hall-Héroult para produção de alumínio metálico. Os 6% restantes se distribuem na produção de três categorias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  especiais: hidróxidos de alumínio, aluminas de transição e alumina alfa.



**Figura 1.1. Valor total (em milhões de toneladas) de alumina produzida mundialmente no ano de 2014 [1].**

A alumina alfa, objeto de estudo deste trabalho, é amplamente utilizada nas indústrias de refratários e cerâmicas devido as suas importantes

características físico-químicas como elevado ponto de fusão, alta resistência elétrica, além de elevada dureza e estabilidade química.

A sua produção como matéria-prima para estas indústrias requer altas temperaturas de calcinação ( $>1200^{\circ}\text{C}$ ) para obtenção total da fase  $\alpha$  termodinamicamente estável. A temperatura e tempo de calcinação impõem diversas mudanças nas características físicas da alumina, como tamanho de cristal, morfologia e grau de aglomeração do pó. Estes fatores influenciam no desenvolvimento da microestrutura e comportamento de sinterização e, conseqüentemente, nas propriedades finais do corpo cerâmico como resistência ao desgaste, resistência mecânica, além de propriedades elétricas e óticas.

Portanto, as variáveis da etapa de calcinação apresentam grande importância para atender as especificações do cliente. Uma calcinação incompleta pode levar a formação de aluminas de transição que são caracterizadas por alta área superficial, porosidade e baixa estabilidade termodinâmica. Desse modo, esforços vêm sendo realizados com o objetivo de se reduzir o tempo e a temperatura de calcinação, a fim de se obter menores gastos energéticos e uma maior otimização do processo operacional, aliados à produção de aluminas estáveis e reprodutíveis.

A presença de aditivos durante esta etapa é amplamente referenciada na literatura e patentes, uma vez que estes agentes específicos podem influenciar na energia de ativação necessária para as transformações polimórficas (alumina de transição  $\rightarrow$  alumina alfa), levando a reduções nas temperaturas e tempo de calcinação. O mecanismo de atuação destes aditivos ainda não é totalmente compreendido, entretanto, sabe-se que também influenciam nas propriedades físicas do produto calcinado facilitando a geração de aluminas com alto teor de fase alfa, menor área superficial e morfologias distintas.



## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- Gerar um melhor entendimento do possível mecanismo de atuação do  $\text{AlF}_3$  como mineralizador da fase alfa da alumina;
- Investigar novas fontes de aditivos e/ou técnicas de adição visando uma otimização do processo de calcinação em leito fluidizado, como reduções nas temperaturas e tempos de calcinação empregados.
- Realizar um mapeamento da influência de diferentes aditivos ( $\text{AlF}_3$ , BFA e sementes) nas propriedades morfológicas e físico-químicas da alumina calcinada, buscando obter produtos com características distintas para utilização em cerâmicas avançadas e refratários;
- Investigação de diferentes métodos para redução de sódio na alumina calcinada;



### 3 JUSTIFICATIVA

O mercado atual de aluminas especiais tem-se tornado cada vez mais competitivo e exigente, portanto se faz necessário uma melhoria contínua dos processos produtivos para adequação dos produtos às especificações dos clientes. Aliado a este fator também é preciso buscar constante otimização do processo, visando diminuir custos operacionais, consumos energéticos e emissões de gases para a atmosfera.

A produção de aluminas especiais em calcinadores de leito fluidizado ocorre em períodos determinados denominados de campanha. No início destas são necessários ajustes de processo referentes à taxa de alimentação da alumina, temperatura do calcinador, teor de mineralizador entre outras variáveis. Uma vez que estes calcinadores operam em regime contínuo, produtos fora de especificação são constantemente gerados até que se alcance as condições ótimas de calcinação.

Estes produtos fora de especificação são denominados como "aluminas de transição" e não atendem as necessidades dos clientes, sendo assim são vendidos por um baixo valor no mercado apesar de terem o mesmo custo de produção das aluminas especiais. Este é um problema que dificilmente pode ser minimizado por ajustes no processo, uma vez que determinadas variáveis não podem ser alteradas devido às características inerentes dos equipamentos utilizados. Desse modo, faz-se necessário a busca por técnicas que adaptem o método de produção já existente as atuais necessidades do mercado.

Neste contexto, um melhor entendimento do mecanismo de atuação do atual mineralizador utilizado ( $AlF_3$ ) bem como a busca por novos aditivos se mostra como uma alternativa promissora na busca por maior eficiência na produção de aluminas especiais. Adicionalmente, tais aditivos possibilitam a obtenção de propriedades distintas, como área superficial, tamanho de cristal primário, menor teor de sódio e morfologia, permitindo a produção de produtos diferenciados e com melhor competitividade frente ao cliente.



## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Processo produtivo da alumina

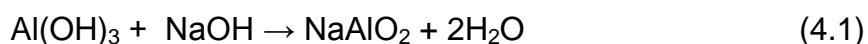
O óxido de alumínio (ou alumina) pode ser produzido a partir da calcinação de seus hidróxidos, os quais são obtidos na sua forma natural mais abundante em minérios de bauxita.

À pressões e temperaturas normais, a gibsita [hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] é a fase mais estável encontrada na bauxita (em torno de 45%), embora diáspora e boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) também possam ser detectadas em menor proporção [2,3].

Dos processos primários para produção de hidróxidos o mais importante e econômico é o processo Bayer, desenvolvido por R. J Bayer em 1888. Tipicamente, dependendo da qualidade do minério, são necessárias 1,9 a 3,6 toneladas de bauxita para produção de 1 tonelada de alumina [4].

#### 4.1.1 Processo Bayer: produção do hidróxido de alumínio

A etapa inicial do processo consiste na moagem do minério e sua posterior digestão em solução concentrada de  $\text{NaOH}$  à  $150^\circ\text{C}$ . A digestão do minério tem como objetivo a dissolução do hidróxido de alumínio em aluminato de sódio e redução do teor de impurezas, de acordo com a reação (4.1). Esta etapa garante maior pureza dos produtos finais.



Após a digestão, impurezas como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permanecem insolúveis e são posteriormente removidas como 'lama vermelha' na filtração, a qual é descartada em depósitos especialmente preparados para não permitir a contaminação do meio ambiente.

A solução aquosa resultante livre de impurezas e supersaturada em aluminato de sódio (licor verde) é resfriada e segue para tanques de

precipitação, onde sofrerá a reação inversa a digestão (1) para ser reconvertida em hidróxido de alumínio.

A precipitação ocorre a partir da adição de sementes (partículas finas de hidróxido de alumínio), que atuam como agentes nucleantes, catalisando a nucleação e crescimento dos cristais de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Esta etapa é considerada como uma das mais importantes do processo e variáveis como tempo, temperatura e taxa de nucleação são fatores importantes no controle da distribuição do tamanho de partícula, morfologia e pureza do hidróxido produzido. O hidróxido de alumínio obtido após a precipitação se apresenta em aglomerados esféricos com tamanhos que variam de 40 a 200  $\mu\text{m}$ .

O principal contaminante ao final do processo é o sódio, podendo ser encontrado em teores de até 0,6 %-p. como  $\text{Na}_2\text{O}$ . Uma pequena porcentagem da soda pode ser retirada com lavagem em água (<0,1%), porém a maior parte permanece presa dentro da estrutura do hidróxido [5,6].

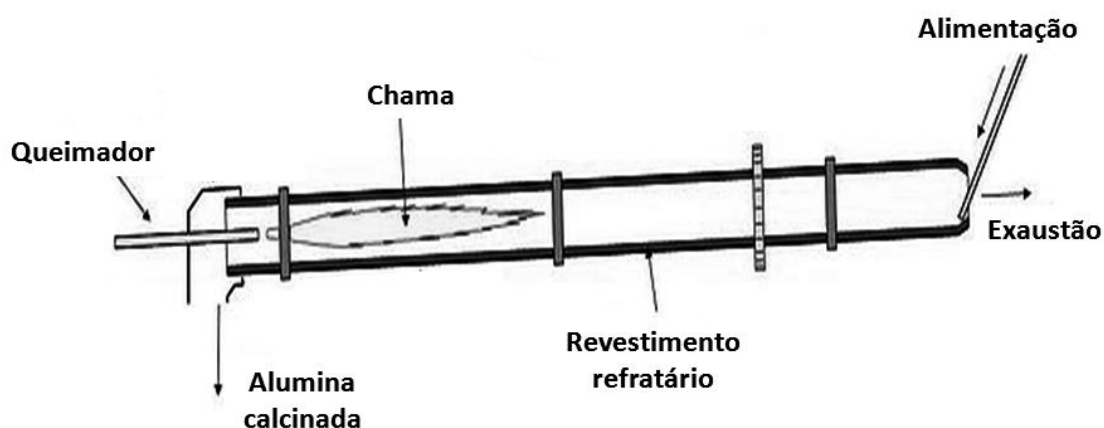
#### **4.1.2 Etapa de calcinação: forno rotativo e calcinador de leito fluidizado**

A calcinação do hidróxido de alumínio pode ser realizada por dois principais métodos: fornos rotativos (*rotary kilns*) ou calcinadores de leito fluidizado (*flash calciners*).

Fornos rotativos são amplamente utilizados para a produção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes fornos podem ser representados como cilindros longos, montados horizontalmente e levemente inclinados, girando sobre um eixo principal (Figura 4.1). O hidróxido é alimentado em sua região fria e conforme o forno é rotacionado as partículas movem-se lentamente para a parte mais baixa e quente. Na região final uma chama é injetada, a qual aquece o forno todo, produzindo um gradiente térmico ao longo de sua extensão. O hidróxido primeiramente se decompõe em alumina de transição e vapor d'água e ao passar pela região quente próxima ao queimador é transformado em alumina alfa, a qual é retirada no fim do forno [7,8].

Os calcinadores de leito fluidizado foram desenvolvidos como uma alternativa aos fornos rotativos entre os anos 50-60. As vantagens deste

processo vão desde menores consumos energéticos, custos de capital, de manutenção e até maior produtividade. Uma desvantagem deste método é a baixa taxa de conversão para alumina alfa (<90%) devido as temperaturas mais baixas utilizadas [7,8].



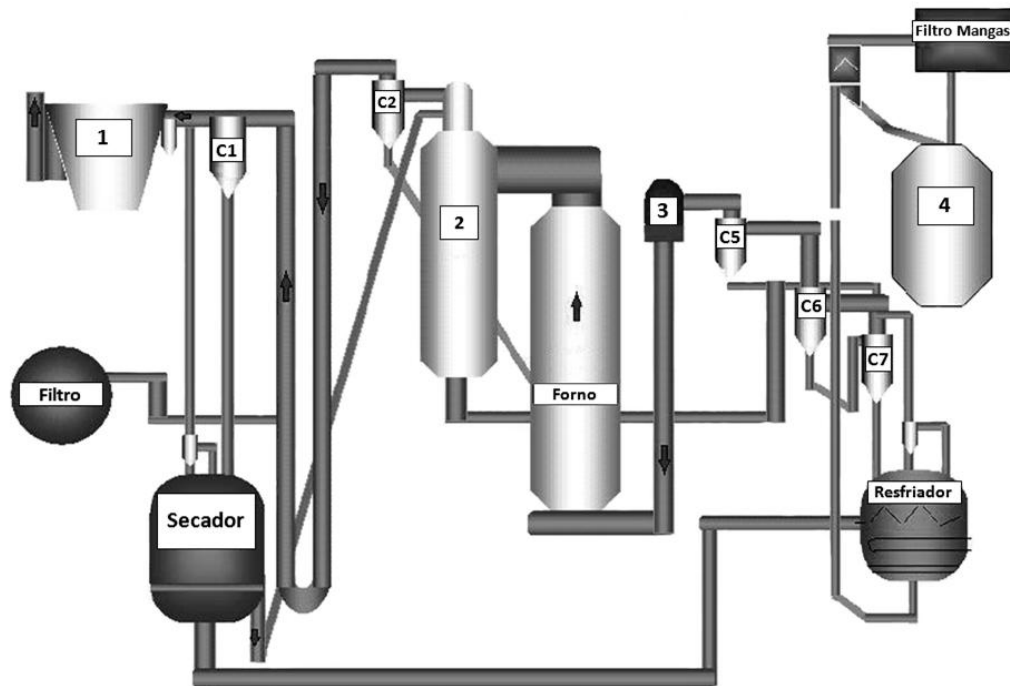
**Figura 4.1. Esquema de forno rotativo para calcinação de alumina. Adaptado de [9].**

Uma das principais características deste processo é a utilização de uma fase gasosa para transferir o calor necessário e, simultaneamente, arrastar os produtos gasosos da decomposição. Na Figura 4.2 é exemplificado o sistema de calcinação de leito fluidizado utilizado pela Alcoa.

O hidróxido de alumínio obtido no processo Bayer é filtrado e lavado num filtro rotativo a vácuo (Dorrco). A torta resultante (com umidade de aproximadamente 20%) é alimentada num duto vertical e arrastada para dentro de um ciclone (C1), onde os sólidos são separados e enviados para o secador de leito fluidizado, o qual opera a aproximadamente 150°C por 30 minutos.

O material que sai do secador é submetido a uma calcinação parcial dentro do forno e é transportado diretamente para o leito fluidizado do vaso de retenção. No vaso de retenção (ou HV) o tempo de residência e a temperatura de calcinação podem ser ajustados de acordo com as especificações do produto que se deseja obter. A transferência de calor de forma homogênea se dá por meio da utilização de um leito de alumina tabular, o qual é fluidizado

pela ação dos gases injetados no HV. Adicionalmente, um mineralizador ( $\text{AlF}_3$ ) é utilizado durante esta etapa, com o objetivo de diminuir a temperatura e/ou tempo de calcinação utilizados.



**Figura 4.2. Esquema de calcinador de Leito Fluidizado utilizado pela Alcoa: (1) precipitador eletrostático; (2) vaso de retenção; (3) pré-aquecedor; (C1, C2, C5, C6 e C7) ciclones. Adaptado de Gallo [10].**

A alumina quente é descarregada pelo fundo do vaso de retenção e é transportada através de uma série de ciclones (C7, C6 e C5), nos quais ela é parcialmente resfriada por troca de calor com o ar. O resfriamento final da alumina é feito no leito inferior por contato com um trocador de calor tubular, resfriado a água. Os gases de combustão, juntamente com os finos arrastados pelo ar de transporte passam pelo precipitador eletrostático (1), onde são retidos [10-12].



## 4.2 Estruturas cristalinas e aplicações

A calcinação do hidróxido de alumínio pode gerar diferentes estruturas cristalinas de aluminas dependendo do tempo e temperatura de calcinação empregados. As aluminas podem ser divididas em dois grupos principais em relação a sua estabilidade termodinâmica: (1) transição e (2) alfa.

### 4.2.1 Aluminas de transição

Aluminas de transição ou ativadas correspondem a estruturas polimórficas metaestáveis do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e podem ser classificadas em relação a disposição dos ânions oxigênio como cúbico de face centrada (cfc) ou hexagonal compacto (hcp) [13].

As estruturas baseadas no empacotamento cfc de oxigênio incluem aluminas *gamma* ( $\gamma$ ), *eta* ( $\eta$ ), *theta* ( $\theta$ ) e *delta* ( $\delta$ ); enquanto as estruturas com empacotamento hcp são caracterizadas pelas aluminas *kappa* ( $\kappa$ ) e *chi* ( $\chi$ ). Um tipo de alumina amorfa também pode ser produzida, sendo denominada alumina *rho* ( $\rho$ ).

O controle de temperatura durante a calcinação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  leva a decomposição da maior parte das hidroxilas e a formação de aluminas de estrutura porosa e de alta área superficial. Para baixas temperaturas de calcinação (250° a 900°C) as estruturas  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ , e  $\rho$  são obtidas, enquanto para maiores faixas de temperatura (900° a 1150°C) obtém-se as estruturas  $\delta$ ,  $\kappa$  e  $\theta$  [14].

Estas aluminas dificilmente são caracterizadas por difratometria de raios X, pois apresentam bandas ao invés de picos. Na literatura também é possível encontrar perfis de difração diferentes para uma mesma fase, o que dificulta a determinação da presença e do teor da fase de transição presente na amostra.

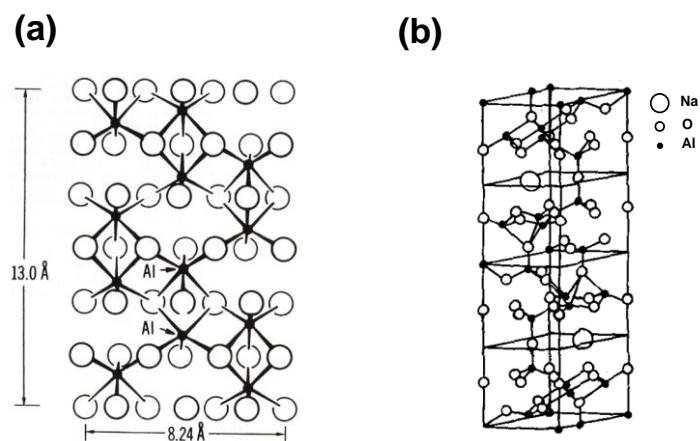
#### 4.2.2 Alumina alfa

Alumina alfa ou coríndon é a única fase termodinamicamente estável do óxido de alumínio. Apresenta estrutura romboédrica com os íons oxigênio dispostos em arranjo hexagonal compacto e os íons alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaédricos, como pode ser observado na Figura 4.3-a [15,16].

A formação de alumina alfa se inicia em aproximadamente 1100°C e alcança sua completa conversão (100% alfa) em temperaturas superiores à 1200°C (dependendo do tempo de calcinação), sendo acompanhada de uma pequena liberação de calor (reação exotérmica) [3,7].

Devido ao processo Bayer, durante a precipitação, o sódio entra na estrutura do hidróxido de alumínio se tornando a principal impureza encontrada no produto final. Na calcinação, sob altas temperaturas, o sódio pode se combinar para formar a alumina beta, de fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , gerando um produto com menor teor de fase alfa [17].

Este composto é caracterizado por uma estrutura hexagonal que consiste de camadas de íons de sódio fracamente ligados entre blocos do tipo espinélio compostos por íons alumínio e oxigênio, como pode ser observado na Figura 4.3-b.



**Figura 4.3. Estruturas cristalinas da (a) alumina alfa, projetada no plano (2110) e (b) alumina-beta. Adaptado de [18,19]**

### 4.2.3 Aplicações

As aluminas produzidas pelo Processo Bayer podem ser classificadas em duas categorias do ponto de vista de aplicação: aluminas de grau metalúrgico (SGA) e de grau químico [20].

A maior parte do processo Bayer é destinada a produção de aluminas SGA (aproximadamente 94%) [1], as quais possuem em sua composição alto teor de aluminas de transição e apenas 1 à 20% de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . São a principal matéria-prima no processo de eletrólise Hall-Héroult para produção de alumínio metálico, devendo ter necessariamente baixo teor de impurezas como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

O restante da produção mundial é destinado às aluminas de grau químico, sendo que a maior parte corresponde aos hidróxidos de alumínio e aluminas de transição. Os hidróxidos de alumínio, além de serem matéria-prima para produção de alumina por meio de sua calcinação, também encontram diversas aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética, de adesivos, vidro e polímeros [5]. As aluminas de transição são caracterizadas por pequeno tamanho de partícula, alta área superficial, porosidade e alta atividade catalítica, o que lhes permite serem utilizadas como adsorbentes, catalisadores e abrasivos moles [14].

As aluminas calcinadas (ou aluminas especiais) correspondem a menos de 3% da produção mundial sendo caracterizadas pelas aluminas com alto teor de fase alfa. O coríndon apresenta alta dureza, estabilidade a altas temperaturas, baixa área superficial e é uma das principais matérias-primas na produção de cerâmicas, refratários e abrasivos [7].

### 4.3 Rotas de calcinação

De acordo com Wefers e Misra [3], a decomposição do hidróxido gibbsítico poderá seguir diferentes rotas dependendo da taxa de aquecimento, tamanho de partícula do precursor e pressão de vapor de água no ambiente.

Estudos realizados por Rouquerol et al [21] sob atmosferas de baixa pressão, indicaram que o tamanho de partícula do hidróxido possui importante influência na rota de calcinação e que para partículas grosseiras de gibsita ( $\geq 50 \mu\text{m}$ ), o caminho de decomposição preferencial acontece via boehmita.

Ingram-Jones et al e Whittington [22,23] demonstram em seu estudo que as diferentes rotas também dependem do método de calcinação empregado. Para gibsitas com tamanhos de partícula variáveis e calcinadas em leito fluidizado, observou-se uma nova rota de calcinação via alumina  $\chi$ , além da rota já observada via boehmita.

Conforme Wefers [16], devido as muitas variáveis que podem influenciar o desenvolvimento das fases de transição, os resultados de diferentes pesquisadores só podem ser comparados com certas limitações. A Figura 4.4 sumariza as principais rotas de decomposição da gibsita, a partir do estudo de diferentes autores [16,22,23].

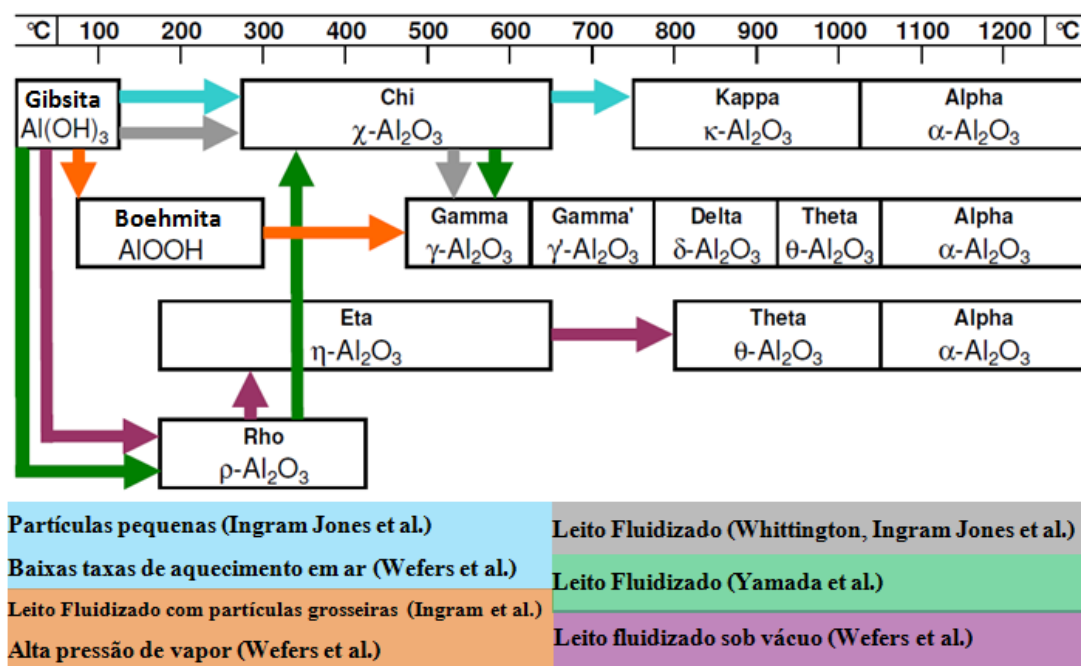


Figura 4.4. Rotas de decomposição térmica da gibsita, segundo diferentes autores sob diferentes variáveis. Adaptado de Perander et al [8].

### 4.3.1 Características físicas e morfológicas do produto calcinado

Variáveis da etapa de calcinação como tempo, temperatura e atmosfera empregadas irão influenciar nas características do produto obtido como teor de alumina alfa, área superficial e tamanho de partícula.

Durante a transformação das partículas de hidróxido à alumina alfa, seu exterior não sofre mudanças significativas, porém a estrutura interna do aglomerado é alterada drasticamente. O composto gibsítico apresenta estrutura em blocos de forma irregular, enquanto o coríndon possui uma rede tridimensional de cristais de alumina alfa, como pode ser observado na Figura 4.5. Para temperaturas na faixa de 200-500°C, a gibsita começa a se decompor, perdendo hidroxilas quimicamente ligadas e formando aluminas de transição amorfas. O vapor de água liberado é responsável pela estrutura porosa e de alta área superficial destas aluminas (> 300 m<sup>2</sup>/g). A transformação final à alumina alfa ocorre a partir de 1100°C, sendo que o tamanho do cristal primário fica em torno de 0,2 µm nesta temperatura.

Com o aumento da temperatura de 500°C a 1200°C, a área superficial diminui progressivamente com a reordenação estrutural das partículas e a densidade aumenta gradualmente com a formação dos cristais de alumina alfa. As mudanças de área superficial e densidade conforme o aumento de temperatura de calcinação estão representadas na Figura 4.6.

O tamanho dos cristais primários da alumina alfa é função do hidróxido utilizado, atmosfera, tempo e temperatura de calcinação. Em geral, para temperaturas de 1200°C os cristais primários formados terão aproximadamente 1µm, enquanto para maiores temperaturas de calcinação (>1500°C) pode ocorrer o seu crescimento para faixas de 2 à 3 µm. Impurezas como soda, também promovem o crescimento do cristal.

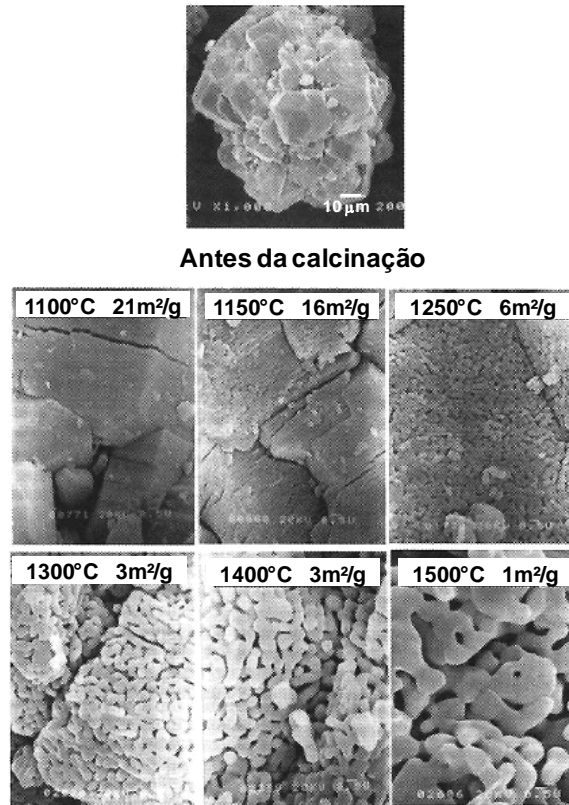


Figura 4.5. MEV evidenciando as mudanças morfológicas no hidróxido de alumínio durante a calcinação. Adaptado de Konishi et al [6] (os autores não identificaram as magnificações das imagens).

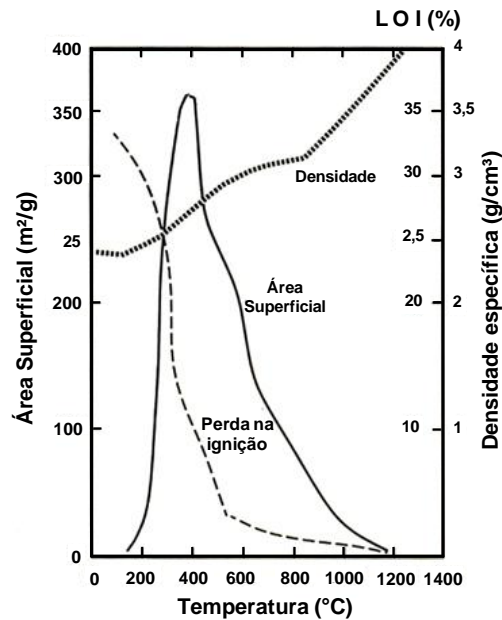


Figura 4.6. Efeito da temperatura nas propriedades físicas da alumina calcinada. Adaptado de Carbone [7].

#### **4.4 Aditivos modificadores de rota**

O hábito e tamanho do cristal primário, além do teor de impurezas e taxa de transformação de alumina alfa são afetados pela presença de aditivos durante o processo de calcinação.

Agentes compostos de sais ou ácidos de cloretos, boratos, fluoretos, sementes de alumina alfa ou vapor d'água podem ser utilizados para este fim. Tais compostos atuam na diminuição da energia de ativação necessária para que ocorra a transformação, implicando em menores temperaturas e/ou tempo de calcinação.

##### **4.4.1 Sementes**

Conforme Hareesh [24], a utilização de sementes durante a etapa de calcinação, refere-se a introdução intencional de partículas ultrafinas da fase termodinamicamente estável ou fase isoestrutural, como um método de acelerar a cinética de transformação, densificar ou refinar a estrutura da alumina alfa obtida.

A adição de sementes é amplamente estudada na literatura para sistemas sol-gel, nos quais partículas de alumina alfa (fase termodinamicamente estável) ou fases isoestruturais do coríndon - como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) - são adicionadas durante a calcinação. O objetivo é a diminuição das temperaturas empregadas e o controle do processo de nucleação e crescimento dos cristais de coríndon, a fim de obter uma matéria-prima mais refinada para fabricação das cerâmicas avançadas [25].

##### **4.4.1.1 Adição de sementes no processo sol-gel**

O processo sol-gel consiste basicamente em três etapas: (1) síntese química de dispersões coloidais do precursor, (2) transformação sol-gel e (3) calcinação do gel para obtenção de alumina.

Sóis são dispersões estáveis de partículas sólidas coloidais em uma fase líquida, na qual as partículas (mais densas que o líquido que as envolve) são pequenas o suficiente para que as forças de repulsão sejam maiores do que a da gravidade. Géis são definidos como estruturas tridimensionais de uma rede sólida impregnada com um líquido.

Vantagens do processo sol-gel vão desde a alta pureza do produto obtido, até a facilidade de homogeneização química dos constituintes que pode ser controlada em níveis atômicos. Como desvantagem pode ser citado o problema de aglomeração decorrente das altas temperaturas de calcinação dos pós derivados de suspensões aquosas [24,26].

As transformações que ocorrem entre as aluminas de transição durante a calcinação necessitam de baixa energia e são denominadas topotáticas, uma vez que o empacotamento de ânions (cfc) não é alterado conforme as transformações ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ ) ocorrem. A última etapa para a produção do coríndon ( $\theta \rightarrow \alpha$ ) requer maiores temperaturas (energia de transformação), pois envolve mudança significativa na disposição da rede de ânions oxigênio de cúbica de face centrada para hexagonal compacta. Tal transformação ocorre por difusão via nucleação e crescimento de cristais de alumina alfa. Esta é a etapa crítica para o controle da microestrutura de alumina para aplicação em cerâmicas devido as mudanças significativas no tamanho do cristal e na distribuição de poros [24,25,27].

A adição de sementes fornece núcleos isoestruturais com a fase que se deseja obter resultando em uma menor energia de nucleação e crescimento, o que implica na redução global da energia de ativação necessária para a transformação de fase. Cristais menores de alumina alfa serão formados devido à presença destes núcleos, além da melhoria na densificação decorrente da homogeneidade e menor tamanho dos cristais.

Condições fundamentais para que ocorra a nucleação são: (1) a semente necessita ser isoestrutural com a fase que se pretende obter; (2) a semente deve ser a fase de equilíbrio na temperatura alvo e (3) é necessário contato entre as partículas de semente e o substrato, além de dispersão uniforme dos componentes [24]. O tamanho das partículas de semente



adicionadas, deve ser da ordem de nanômetros, e também é parâmetro essencial nesta técnica para que haja um contato eficaz entre as partículas de alumina de transição e a semente.

Nordahl e Messing [28] observaram o efeito da adição de sementes de alumina alfa em amostras de boehmita e alumina  $\gamma$ . Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a energia de ativação da transformação  $\theta \rightarrow \alpha$  diminuiu de 522 para 420 kJ/mol para as amostras de boehmita e de 546 para 452 kJ/mol nas amostras de alumina  $\gamma$ , para uma adição de 2,5 %-p. de sementes.

Yen et al [29] obtiveram resultados semelhantes quando adicionaram sementes de alumina alfa ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) em amostras de  $\theta$ -alumina. A temperatura de início de nucleação foi reduzida de  $1000^\circ\text{C}$  para  $865^\circ\text{C}$ , em uma amostra com 0,5 %-p. de semente e a energia de ativação para a nucleação de 171 para 68,2 kJ/mol.

Resultados similares foram observados por Oberbach et al [30] ao se calcinar amostras de alumínio sec-butóxido com adição de 10 %-p. de sementes de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A formação de coríndon foi obtida a temperaturas de  $970^\circ\text{C}$  contra os  $1100^\circ\text{C}$  normalmente utilizados para a amostra sem sementes.

Diversos autores [31-35] demonstraram em seus trabalhos o efeito significativo da adição de sementes na cinética de transformação para obtenção de alumina alfa. Faixas de temperaturas de 60 à  $200^\circ\text{C}$  menores em relação as amostras sem esta adição foram obtidas nestes trabalhos, além de produtos com maior potencial de densificação e homogeneidade de cristais.

#### **4.4.2 Vapor de água**

A presença de vapor de água na atmosfera de reação também apresenta impacto relevante na redução de energia da transformação polimórfica e sua influência tem sido estudada por diversos autores [36-40].

Yanagida et al [37] estudaram o efeito da adição de vapor de água para pressões de 760 mmHg, 17,5 mmHg ou 0,0005 mmHg na atmosfera de

calcinação de aluminas de transição  $\gamma$  e  $\theta$ . O vapor diminui a temperatura de formação de alumina alfa para ambos os precursores, porém notou-se menores temperaturas de transformação a partir da alumina  $\gamma$ , indicando que o vapor gerado pela água de cristalização da estrutura desta alumina também age como catalisador para iniciar a formação de  $\alpha$ . A reconstrução do arranjo iônico é necessária para a transformação de aluminas de transição à alumina alfa. A presença do vapor de água na atmosfera da reação facilita tal alteração, permitindo sua ocorrência com menores energias e, portanto, em menores temperaturas. Para este autor, a ligação Al-O-Al das aluminas de transição são quebradas mais facilmente na presença do vapor, uma vez que este pode fornecer prótons permitindo a formação de uma nova ligação Al-O(H)-Al. A hidrólise desta ligação devido a sua interação com a molécula de água favorece a quebra da estrutura de alumina de transição. Desse modo, o vapor de água facilita a nucleação de alumina alfa e diminui a energia de ativação para esta transformação.

Bagwell e Messing [36] observaram o efeito do vapor de água em amostras de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de sementes de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A energia de ativação para a transformação foi reduzida de 567 para 519 kJ/mol para as amostras sem semente e, de 350 para 177 kJ/mol para as amostras calcinadas com adição de sementes e na presença de vapor. Um decréscimo de 70% na energia de ativação foi obtido com a calcinação na presença de sementes e vapor de água em relação as amostras calcinadas em ar seco e sem adição de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para os autores, diferentes mecanismos podem estar ocorrendo para contribuir com o aumento de difusão no sistema, dentre eles: transporte de massa via vapor, mudanças na energia de superfície e aumento na concentração de defeitos.

Estes trabalhos indicam que a presença de aditivos, como sementes e o vapor de água, facilita o processo de nucleação de alumina alfa e promove menores energias de ativação. Conseqüentemente, a inclusão destes aditivos na calcinação implica em menores temperaturas e/ou tempos necessários para obtenção de um produto com alto teor de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.4.3 Aditivos inibidores da conversão alfa

A presença de aditivos em aluminas de transição é estudada com o objetivo de inibir a transformação à alumina alfa. Aditivos retardantes da cinética são utilizados a fim de se estabilizar a área superficial de aluminas de transição à temperaturas mais altas que 1000°C, como é o caso de aluminas  $\gamma$  utilizadas como suporte para conversores catalíticos de vapores de exaustão de automóveis [41,42].

Os aditivos mais estudados na literatura correspondem a íons metálicos como Fe, Cr, Mn, Cu, V, Li ou óxidos como  $V_2O_5$ ,  $SiO_2$  ou  $ZrO_2$ . Xue et al [43] estudaram a influência de diferentes íons e óxidos na transformação de  $\theta \rightarrow \alpha$  alumina. Os óxidos de  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  e  $SiO_2$  retardavam a taxa de reação enquanto os íons (Zn, Ti + Cu, Ti + Mn, Cu, V e Li) favoreciam a cinética de formação. Para os autores, os resultados indicam que tais íons formam uma fase líquida em temperaturas inferiores à temperatura de transformação  $\theta \rightarrow \alpha$ . Tal transformação ocorre pelo processo de nucleação e crescimento, que pode então ser favorecida pelo aumento do transporte de massa através desta fase líquida, num mecanismo denominado por Xue et al como solução-precipitação.

Em outros estudos [42,44,45] o mecanismo de ação dos cátions aditivos é correlacionado com o tamanho do seu raio iônico e sua carga. Um padrão é observado com o aumento do raio iônico dos aditivos, os quais parecem ter maior influência retardando a cinética de reação. O cátion  $Ba^{2+}$ , por exemplo, com um raio de 0,1350 nm, apresentou uma temperatura do pico exotérmico (referente a transformação  $\theta \rightarrow \alpha$ ) de 1365°C contra 1149°C obtidos da adição do íon  $Co^{2+}$ , com um raio iônico de 0,0650 nm.

A adição de cátions maiores promove uma diminuição na mobilidade iônica, a qual é passo importante durante a transformação polimórfica. Estes íons levam a uma estabilização térmica das aluminas de transição, as quais se mantêm a altas temperaturas (>1000°C) sem sofrerem mudança em suas estruturas cristalinas ou diminuição de área superficial.

Na Figura 4.7 estão representados os resultados obtidos em trabalhos anteriores [28, 43, 46, 47, 48] para adições de aditivos formados por óxidos variados e as respectivas reduções na temperatura de transformação obtidas.

Para os sistemas sem aditivos as temperaturas da transformação variaram de 1215°C a 1280°C. Os óxidos que apresentaram um efeito na nucleação acelerando a transformação de fase foram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . No caso de adições dos óxidos de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  foi observado um retardamento da reação, elevando a temperatura de transformação.

De acordo com Castro et al [49], a literatura explica o efeito de aditivos como simples controladores de mecanismos de transporte de massa, porém o mecanismo de ação dos aditivos é incerto e encontram-se explicações para cada íon isoladamente.

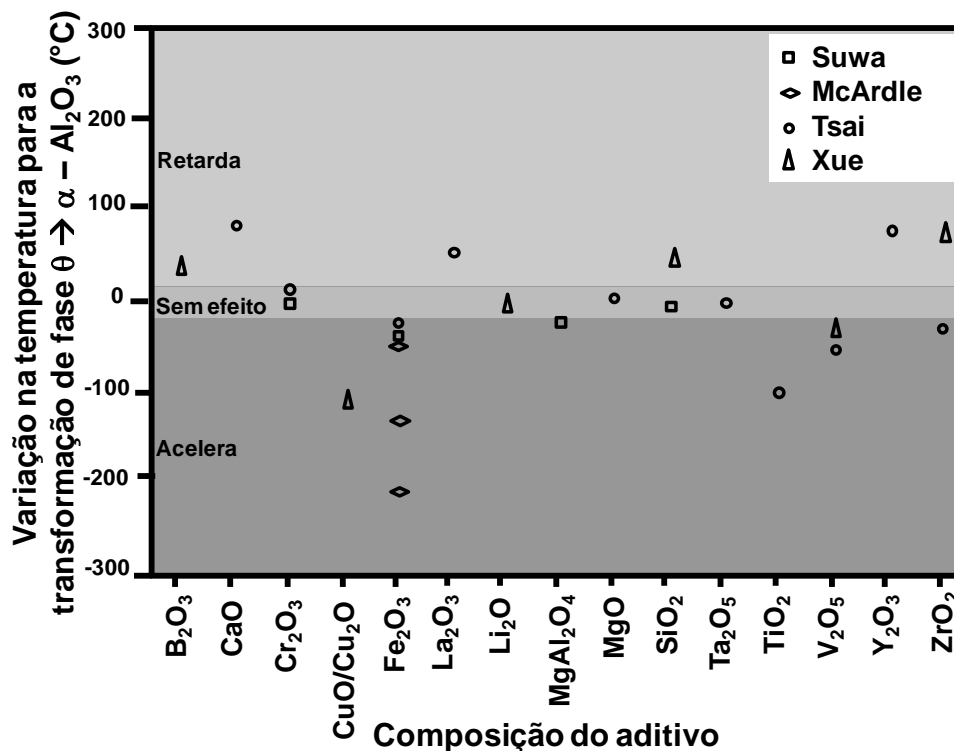


Figura 4.7. Variação de temperatura da transformação de fase  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  para diferentes adições de semente. Adaptado de Nordahl et al [28].

#### 4.4.4 Mineralizadores

Aditivos que sejam compostos de sais de boro, cloretos e fluoretos são comumente chamados de mineralizadores. Estes agentes são citados em diversos artigos e patentes e são utilizados, principalmente, com o objetivo de

se obter reduções nas temperaturas de calcinação e no teor de impurezas da alumina calcinada (por exemplo, o sódio).

A adição de mineralizadores tem grande impacto nas propriedades físico-químicas do produto obtido como morfologia, tamanho do cristal primário, tamanho e distribuição de partículas, moabilidade e teor de impurezas.

#### 4.4.4.1 Boratos e Cloretos

Agentes compostos por boratos e cloretos são considerados mineralizadores fracos, pois agem em pequena extensão nos mecanismos responsáveis pela obtenção de alumina alfa. Porém, apresentam a vantagem adicional de remover considerável quantidade da soda durante a calcinação, agindo como purificadores [15,50].

Na etapa de precipitação da solução de aluminato de sódio durante o processo Bayer, parte da soda permanece presa dentro da estrutura do hidróxido como  $\text{Na}_2\text{O}$  ocluso. A etapa posterior de lixiviação em ácido para redução deste contaminante atua apenas no sódio solúvel e, portanto, não elimina concentrações suficientes, prejudicando principalmente as propriedades elétricas da alumina.

A patente US 3.175.883 da Alcan [51] discorre sobre a utilização de mineralizadores a base de cloretos com o objetivo de reduzir o teor de soda durante a etapa de calcinação da alumina. A invenção faz menção à uma combinação de cloretos e fluoretos ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{Cl}_2 + \text{AlF}_3$ , por exemplo) para se obter um efeito sinérgico entre ambos. A calcinação de hidróxido (0,65 %-p.  $\text{Na}_2\text{O}$ ), na presença dos mineralizadores em forno rotativo (temperaturas maiores que  $1200^\circ\text{C}$ ), resultou em cristais primários de alumina alfa variando de 5-12  $\mu\text{m}$  e com um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor que 0,15 %-p.

Mineralizadores compostos por sais, ácidos ou óxidos de boro reagem com a soda presente na alumina para formar borato de sódio, o qual é volatilizado em temperaturas superiores à  $1300^\circ\text{C}$ , reduzindo o teor de óxido de sódio na alumina calcinada. No entanto, o composto volátil formado se mistura

aos gases de combustão e ataca o revestimento refratário dos calcinadores, levando a sua desintegração e posterior contaminação da alumina.

Uma tentativa para reduzir este impacto aos refratários e melhorar a ação deste mineralizador é apresentada em uma patente de Alcoa de 1963 [52]. Para os inventores uma mistura de boro com fluoreto reduz a energia necessária de calcinação, promovendo a transformação em temperaturas inferiores à de volatilização do borato de sódio e, portanto, diminuindo a possibilidade de degradação do revestimento do calcinador.

Estes agentes não são citados na literatura mais recente e pode-se encontrar informações sobre sua utilização apenas em patentes das últimas décadas [53,54]. Provavelmente devido a questões ambientais, custo e cuidados com refratários, o seu uso não é difundido.

#### **4.4.4.2 Fluoretos**

Mineralizadores compostos por fluoretos são os mais citados na literatura e mais utilizados na prática. Influenciam na cinética de transformação polimórfica acelerando o processo de crescimento de cristais durante a calcinação e, conseqüentemente, diminuindo as temperaturas necessárias para obtenção de alumina alfa [7,54].

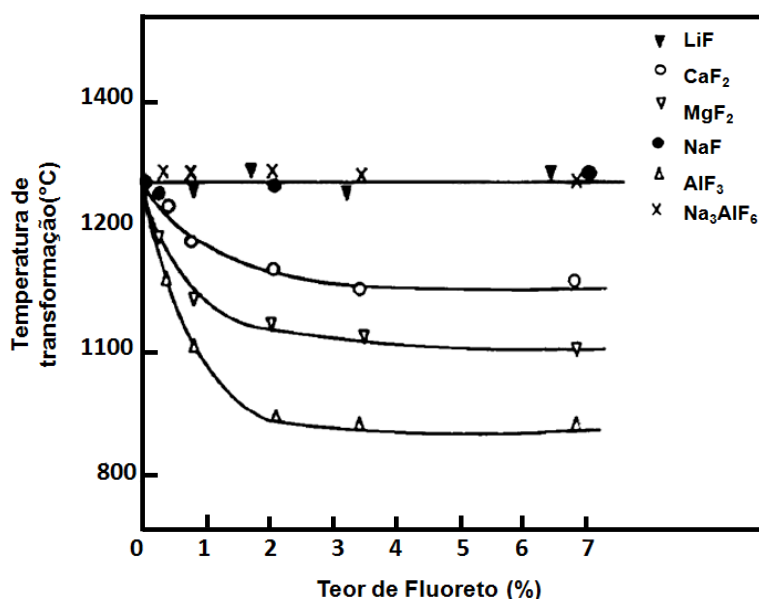
Diferentes fontes de fluoreto, técnicas de adição e mecanismos de ação são propostos em artigos e patentes [55-58]. Este agente mineralizador é amplamente empregado devido a seu baixo custo, facilidade de manuseio e eficácia. Estes aspectos o tornam objeto de estudo importante e necessário para se buscar melhorias nos métodos de mineralização atualmente empregados pela indústria de produção de alumina.

##### **4.4.4.2.1 Fontes de fluoreto**

Dentre os agentes mineralizadores à base de fluoreto encontram-se na literatura fontes como  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$  entre outros [55,56,58,59]. A influência de cada aditivo parece depender das condições

empregadas durante a etapa de calcinação, sendo que a literatura pode apresentar diferentes resultados para ação de um mesmo mineralizador.

O efeito da adição de diversas fontes de fluoreto (LiF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, NaF, AlF<sub>3</sub> e Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) na temperatura de transformação  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi realizado por Zivkovic et al [56]. Uma síntese da análise térmica diferencial (DTA) realizada para estes experimentos pode ser verificada na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Influência de diferentes fontes de fluoreto na temperatura de transformação polimórfica  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob uma taxa de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>. Adaptado de Zivkovic et al [56].

Os resultados obtidos por Zivkovic indicam claramente que adições acima de 2 %-p. reduzem a temperatura da transformação na seguinte ordem: 400°C para adições de AlF<sub>3</sub>, 220°C para MgF<sub>2</sub> e 130°C para adições de CaF<sub>2</sub>. Reduções na temperatura não foram observadas por este autor para as adições de NaF, LiF e Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

O efeito de AlF<sub>3</sub> e ZnF<sub>2</sub> na transformação foi demonstrado no trabalho de Wu et al [58,59]. Os mineralizadores foram adicionados em géis moídos sintetizados a partir de soluções de NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O e então calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora. A transformação total à alumina alfa, antes obtida à temperaturas superiores à 1100°C para este precursor, foi concluída a temperaturas de 900°C para o ZnF<sub>2</sub> e 920°C para

$\text{AlF}_3$ . A morfologia dos cristais de alumina alfa foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), indicando partículas com diâmetro médio de 40 nm e 22 nm para adições de  $\text{ZnF}_2$  e  $\text{AlF}_3$ , respectivamente.

Li et al [55] estudaram adições de mineralizadores compostos por  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$  e  $\text{LiF}$  na transformação à alumina alfa de precursores sintetizados a partir de  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . O precursor composto pelas fases de pseudo-boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) e dawsonita de amônia ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), sem nenhum aditivo, foi calcinado totalmente à coríndon em temperaturas maiores que  $1200^\circ\text{C}$ , para um patamar de 2h. Diferentemente do trabalho de Zivkovic [56], adições de  $\text{LiF}$  conduziram a uma transformação completa à alumina alfa em temperaturas de  $900^\circ\text{C}$ , para um patamar de 2h. Entretanto, as adições de  $\text{ZnF}_2$  levaram a formação de coríndon apenas em temperaturas acima de  $1100^\circ\text{C}$ , também em contraste com os resultados obtidos por Wu et al [58,59].

Os diferentes resultados obtidos para um mesmo mineralizador podem ser explicados pelas condições de cada experimento, como taxa de aquecimento, precursor utilizado, atmosfera de calcinação (como presença de vapor de água), além das técnicas utilizadas para adição da fonte de fluoreto. Tais variáveis parecem influenciar a cinética e mecanismo de ação do agente durante a transformação do precursor à alumina alfa.

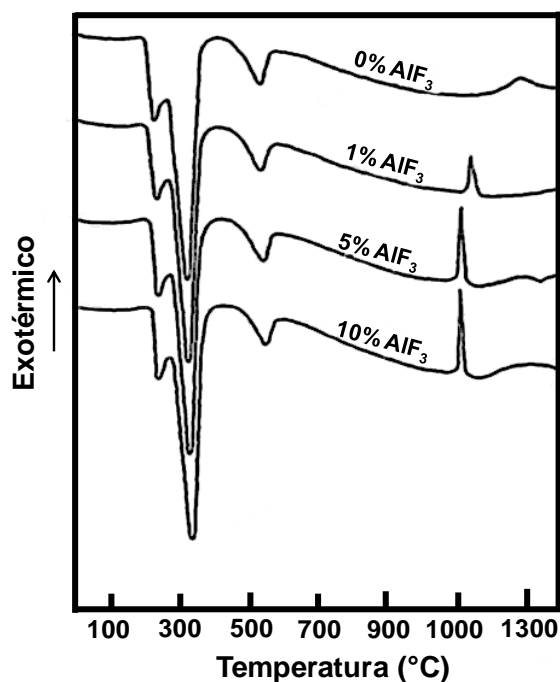
Apesar das diferentes condições de experimentos empregada na literatura, parece haver um consenso sobre a elevada eficácia da adição de fluoreto de alumínio ( $\text{AlF}_3$ ) durante a etapa de calcinação. Diferentes autores tentam entender o mecanismo de ação deste mineralizador, o qual apresenta diversas vantagens para sua aplicação na indústria [60-63]. Além de sua maior eficiência quando comparado com outras fontes de fluoreto, o mineralizador  $\text{AlF}_3$  também possui a vantagem de ter como contra íon o  $\text{Al}^{3+}$ , evitando assim posteriores contaminações do produto final.

Na

Figura 4.9 são apresentadas as curvas de análise térmica diferencial (DTA) realizadas por Zivkovic [60], para diferentes adições de  $\text{AlF}_3$  em amostras de



hidrato  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  comercial. Os primeiros picos endotérmicos são referentes a decomposição de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{AlOOH}$ , respectivamente, enquanto o pico exotérmico corresponde à cristalização da estrutura estável de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.9. Análise térmica diferencial (DTA) para adição de diferentes teores de  $\text{AlF}_3$  em hidróxido de alumínio. Adaptado de Zivkovic [60].**

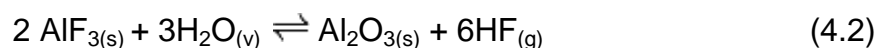
Nota-se que pequenas adições de  $\text{AlF}_3$  ( $> 1\%$ -p.) já são suficientes para facilitar o processo de cristalização de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nenhuma mudança significativa pode ser notada para os picos endotérmicos, indicando que este mineralizador não possui influência no processo de desidroxilação, mas atua fortemente na formação de fase alfa.

#### 4.4.4.2 Possíveis mecanismos de atuação do $\text{AlF}_3$

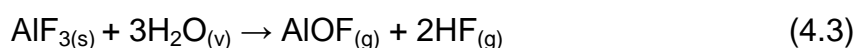
Diversas teorias e hipóteses tem sido formuladas para tentar se entender o mecanismo de ação de mineralizadores, especialmente o  $\text{AlF}_3$  [61-64].

Para alguns autores [63,65,66] este efeito ocorre por meio de vapores formados pela hidrólise do agente mineralizante. No caso do  $\text{AlF}_3$  a reação

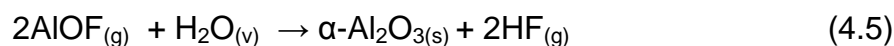
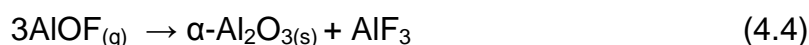
reversível que ocorre durante a calcinação na presença de vapor de água é indicada por:



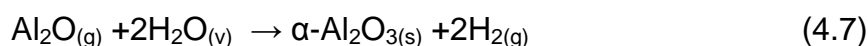
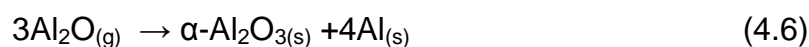
A reação (4.2) também poderia produzir diferentes compostos gasosos intermediários, como indicada abaixo:



O composto intermediário gasoso, AlOF, poderia auxiliar no transporte de gases e acelerar a velocidade de transferência de massa durante a transformação de fase. Por fim, estes compostos intermediários reagiriam para se transformar em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de acordo com as reações:



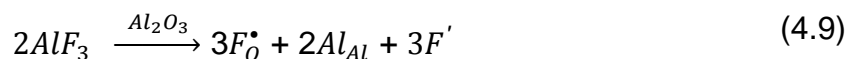
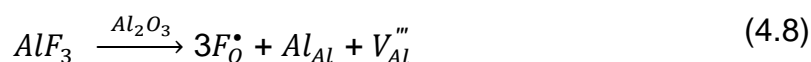
O composto  $\text{Al}_2\text{O}$  também é citado como um gás intermediário que pode auxiliar no transporte de massa durante a reação de transformação:



Em contrapartida, Zivkovic et al [56] afirma que a reação entre fluoretos e vapor de água, nas faixas de temperaturas de calcinação, não é favorecida pois apresentam  $\Delta G$  positivo. Entretanto, mesmo nestas condições observa-se reduções na temperatura de calcinação na presença de fluoretos, indicando que os agentes efetivos da transformação não se tratam apenas da formação de HF e/ou outros intermediários gasosos. Para este autor, o fluoreto é

incorporado na superfície da alumina de transição formando pontes do tipo Metal - F - Al entre dois cátions, um pertencente ao mineralizador (por exemplo  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ ) e o outro à superfície da alumina ( $Al^{3+}$ ), fato que facilitaria o transporte de massa e a redução da energia necessária para a transformação.

Para Fu et al [61] a presença de  $AlF_3$  durante o tratamento térmico, destrói a rede cristalina da alumina de transição, gerando vacâncias de  $Al^{3+}$  ( $V_{Al}'''$ ). As duas reações de defeitos são citadas pelo autor:



Devido a similaridade entre os raios iônicos de  $F^-$  e  $O^{2-}$ , os fluoretos tendem a ocupar os sítios atômicos do oxigênio. A formação de vacâncias necessita de menor energia para ocorrer quando comparada a formação de átomos intersticiais e, portanto, os defeitos formados a partir de vacâncias de  $Al^{3+}$  são mais prováveis. Tais defeitos aceleram a difusão de  $Al^{3+}$  e, de acordo com os autores, são responsáveis por diminuir a energia de ativação da reação levando a uma redução na temperatura de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina.

Em um trabalho recente de Kim et al [67,68], os autores abordam um mecanismo semelhante ao da adição de sementes para a atuação do  $AlF_3$ . Neste estudo, o mineralizador  $AlF_3$  foi adicionado ao precursor  $Al(OH)_3$  via sol-gel. A cristalização de  $\alpha-Al_2O_3$  foi obtida a partir de temperaturas de calcinação de  $750^\circ C$  por 10 horas, para adições de  $AlF_3$  acima de 0,5 %-mol por mol do precursor. Os autores explicam o mecanismo de atuação deste mineralizador por meio de sua estrutura cristalina hexagonal (P63/mmc), a qual é isoestrutural com  $\alpha-Al_2O_3$  e portanto facilitaria o processo de nucleação dos cristais de alumina alfa, agindo como uma semente.

Outra abordagem pode ser feita baseada no estudo das aluminas de transição utilizadas em sistemas purificadores. Cubas de redução de alumínio produzem gases de emissão compostos principalmente por HF e particulados de sódio, alumínio e fluoretos. A purificação das salas de cubas é realizada por

meio de sistemas que utilizam aluminas de transição como adsorbentes para os gases e particulados emitidos.

Os processos que ocorrem na superfície destas aluminas e o gás HF foram estudados por Haverkamp et al [69], com o objetivo de se entender os fatores que afetam a capacidade de adsorção desses sistemas. De acordo com os autores, a superfície das aluminas de transição contém grupos terminais de hidroxila (Al-OH), água adsorvida e sódio segregado. Interações do tipo Al-F foram observadas apenas para amostras secas de aluminas e interações do tipo Na-F também foram observadas em todas as amostras que possuíam fluoreto adsorvido. Os autores ainda citam que a capacidade de adsorção de aluminas aumentava ligeiramente com o teor de sódio residual, indicando que o sódio possui papel importante nas interações entre fluoreto e superfície da alumina.

Compostos formados por sódio, fluoreto e alumínio são conhecidos por diminuir a temperatura de fusão de aluminas, como é o caso da criolita, chiolita e atmolita. De acordo com Easley et al [57], a união destes elementos na superfície dos cristais da alumina de transição pode agir como um composto fundente, facilitando a formação de domínios líquidos que auxiliariam na difusão de material de uma situação de alta energia (alumina de transição) para de menor energia (alumina alfa).

Na Figura 4.1 podem ser verificados os valores de pressão de vapor para alguns compostos formados por alumínio, flúor e sódio. Nota-se que aqueles mais ricos em fluoreto apresentam maiores pressões de vapor a uma temperatura de 1000°C, indicando que nas faixas de temperatura de calcinação parte dos compostos formados entre Al-F-Na são voláteis, agindo também como facilitadores dos rearranjos iônicos necessários durante a conversão alfa. Uma vez que a química da mineralização é extremamente complexa e diferentes compostos entre Al-F-Na podem ser formados, o agente mineralizador poderia ser caracterizado por fases líquidas e gasosas (no caso dos compostos de alta pressão de vapor), que interagiriam com a alumina de transição levando à transferência de massa e rearranjos responsáveis por facilitar a transformação de fase.

**Tabela 4.1. Pressão de vapor de diferentes compostos à temperatura de 1000°C. Adaptado de [70].**

Composto	Fórmula	Pressão de Vapor (mmHg)
Fluoreto de sódio	NaF	0,2
Criolita	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1,6
Fluoreto de Alumínio	AlF <sub>3</sub>	11
Atmolita	NaAlF <sub>4</sub>	78

Na Tabela 4.2 estão resumidos os principais mecanismos de atuação do AlF<sub>3</sub> sob o ponto de vista de diferentes autores. Apesar das diversas opiniões sobre o assunto, existe um consenso sobre a atuação deste mineralizador na facilitação do transporte de massa durante a transformação polimórfica.

**Tabela 4.2. Mecanismo de atuação de mineralizadores sob o ponto de vista de diferentes autores.**

Autores	Mecanismo de atuação
[66]	Hidrólise AlF <sub>3</sub> → HF, AlOF
[61]	Vacâncias de Al <sup>3+</sup> na rede cristalina
[67] [68]	AlF <sub>3</sub> atua como semente isoestrutural a α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[69] [57]	Compostos formados entre Al-F-Na atuam diminuindo ponto de fusão e facilitando transporte de massa
[56]	Formação de pontes do tipo "Cátion (mineralizador) - F - Al <sup>3+</sup> "

#### 4.4.4.2.3 Técnicas de adição

A técnica mais utilizada no processo industrial consiste na adição do fluoreto sólido diretamente no calcinador, o qual com as altas temperaturas empregadas é vaporizado e transformado nos compostos mineralizantes. Entretanto, estes dois fatores podem competir entre si considerando-se a tendência do mineralizador vaporizar, uma vez que na realidade industrial a formação de gases no calcinador pode significar a perda do agente para a atmosfera e uma menor eficiência na mineralização. Neste contexto, uma quantidade de mineralizador superior deve ser utilizada para obtenção das

especificações do produto desejado e, conseqüentemente, maiores custos de processo são necessários além de maiores emissões do gás fluoreto para a atmosfera.

Um método distinto pode ser realizado evitando a etapa de hidrólise do  $\text{AlF}_3$  por meio da adição direta de um gás a base de fluor, como HF ou outro gás que reaja na atmosfera de calcinação formando o agente mineralizador rapidamente, como é o caso do Trifluorometano ( $\text{CHF}_3$ ) de acordo com a seguinte reação:



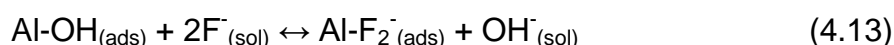
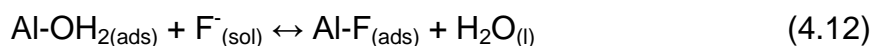
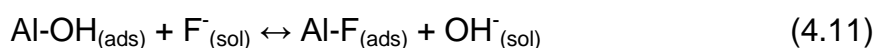
A técnica de adição gasosa necessita de adaptações num processo industrial de forma que o gás seja injetado segura e diretamente no calcinador, além de ser um insumo de maior valor quando comparado ao  $\text{AlF}_3$ . Porém, apresenta a vantagem de agir diretamente na superfície da alumina, evitando assim maiores perdas do agente e uma mineralização mais eficiente.

Uma patente da Alcoa de 2002 [57] apresenta uma técnica adicional de mineralização baseada na adsorção do fluoreto diretamente na superfície da alumina, previamente à etapa de calcinação. Esta metodologia consiste na dissolução de fontes de fluoreto solúveis em um meio ácido, como KF, NaF e  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , na presença de aluminas de alta área superficial ( $>60 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Devido à alta capacidade de adsorção destas aluminas, esta técnica apresenta a vantagem de trazer diretamente em contato o mineralizador fluoreto, alumínio e o sódio, sem a desvantagem de possíveis perdas durante o processo. Aluminas mineralizadas, apresentando uma área superficial  $< 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , foram obtidas com este método em temperaturas de calcinação de  $1000^\circ\text{C}$  (tempo de patamar de 30 minutos).

Esta técnica pouco utilizada pode ser comparada aos estudos de purificação de águas, a partir da desfluoretação das mesmas. Tal metodologia tem como objetivo diminuir as concentrações de flúor em águas (que possuem este íon acima do limite aceitável para sua potabilidade). Dentre os adsorbentes utilizados para esta metodologia, as aluminas de transição são as

mais adequadas devido a sua forte afinidade por fluoretos, disponibilidade e custo relativamente baixo [71].

A capacidade de adsorção das aluminas de transição está ligada as propriedades de sua superfície, presença de íons competitivos e ao pH do meio [72]. De acordo com Ghorai e Pant [73], a remoção dos íons ocorre por troca de íons hidroxila da superfície da alumina com o fluoreto em solução por meio das reações:



A alumina é um óxido de caráter anfótero ou seja, pode se comportar como um ácido ou uma base dependendo das características do meio onde está inserido. Portanto, o pH do ambiente aquoso é fator importante na sua capacidade de adsorção, uma vez que a atividade dos grupos hidroxila será afetada por variações na basicidade/acidez da superfície da alumina.

Um estudo recente de Goswani e Purkait [74] demonstra a capacidade de adsorção de uma alumina de transição (área superficial 144 m<sup>2</sup>/g) quando na presença de ácido clorídrico. Neste meio, uma alumina de caráter ácido é formada, de acordo com a reação:



Esta forma de alumina apresenta uma superfície carregada positivamente quando em baixos valores de pH; desse modo, quando em contato com o ânion F<sup>-</sup>, este desloca o íon Cl<sup>-</sup> para a solução, sendo adsorvido pela superfície da alumina.

Fatores como pH, temperatura, velocidade de agitação do meio, teor de adsorbente, tempo de contato e presença íons de competição apresentaram influência na capacidade de adsorção da alumina. Valores máximos de remoção de fluoreto (aproximadamente 98%) foram obtidos em temperaturas

superiores a 45°C e pH=4,4. De acordo com os autores [74], o caráter endotérmico desta reação explica a maior capacidade de adsorção com o aumento da temperatura.

Em contrapartida, com o aumento do pH para faixas de basicidade (> 8), um decréscimo brusco na porcentagem de fluoreto removido foi observada de 98% (pH=4,4) para 15% (pH>10). A menor capacidade de adsorção nestas faixas de pH pode ser explicada devido a forte competição entre os íons OH<sup>-</sup> pelos sítios ativos disponíveis e também pela repulsão eletrostática entre a superfície da alumina carregada negativamente e os ânions fluoreto.

A presença de outros ânions no meio pode levar a competição pelos sítios ativos de adsorção da alumina. Nos resultados obtidos pelos autores [74] os íons carbonato e bicarbonato foram os que apresentaram maior influência na capacidade de adsorção, sendo que com o aumento da concentração destes íons para valores superiores a 500 mg/L, um decréscimo na porcentagem para valores menores que 10% na retirada de íons fluoreto da solução foi obtido. Este fato foi explicado por Goswani e Purkait [74] com o aumento na basicidade do meio ao se aumentar o teor destes íons. A presença de outros ânions como cloreto, nitrato ou sulfato apresentou pouca ou nenhuma influência na capacidade de adsorção da alumina.

Os resultados obtidos por estes estudos [57,72,73,74] demonstram que a técnica de adsorção de fluoretos, adaptada como método de mineralização, poderia ser mais explorada, uma vez que altas capacidades de adsorção (superiores a 98%) podem ser obtidas através de um simples método de dissolução em meio ácido. Adicionalmente, esta etapa de adsorção anterior à calcinação, poderia favorecer uma lixiviação do sódio em excesso presente em aluminas com alta concentração de impurezas advindas do processo Bayer.

#### **4.4.4.2.4 Tamanho e Morfologia do cristal**

A morfologia de aluminas calcinadas é um parâmetro importante para sua utilização em corpos cerâmicos. O tamanho e forma dos cristais primários de alumina alfa influenciam na formação de agregados e aglomerados, os

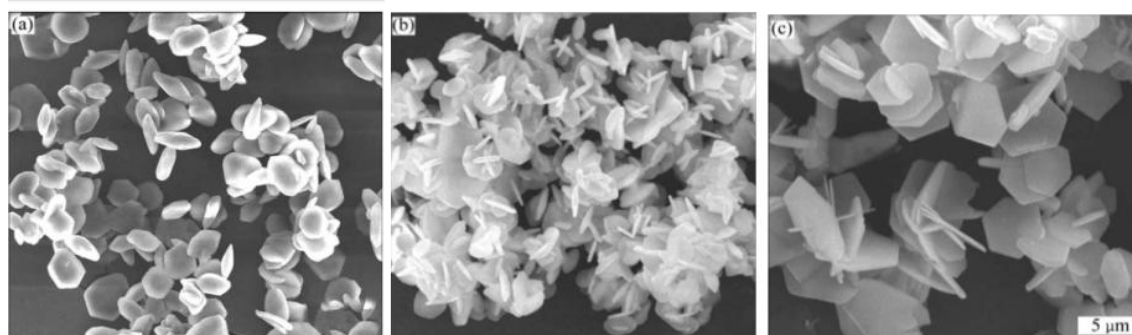


quais apresentam importante influência nas características do compacto a verde como densidade e retração [62]. Aluminas calcinadas em ambientes ricos em fluoreto são caracterizadas pela forma de placas hexagonais, sendo que o tamanho do cristal pode variar conforme a concentração de fluoreto adicionada e os parâmetros de calcinação utilizados.

Wójcik e Gajda [62] investigaram o efeito do tempo e temperatura de calcinação no crescimento dos cristais de alumina alfa, na presença de mineralizadores compostos por boro e fluoreto, por meio de medidas de  $d_{50}$  do material calcinado. O acréscimo na temperatura de 1250 à 1350°C apresentou influência no crescimento dos cristais apenas para maiores tempos de patamar de calcinação. A análise de  $d_{50}$  dos cristais primários de coríndon apresentou um aumento de 1,4 para 2,8  $\mu\text{m}$ , quando a temperatura variava de 1250°C a 1350°C sob um tempo de patamar de 240 minutos. Menores tempos de calcinação (60 min) não influenciaram significativamente o crescimento dos cristais. Em contrapartida, baixos teores de adição de fluoreto foram suficientes para o crescimento significativo do cristal primário de alumina alfa. Estes autores observaram aumento no valor de  $d_{50}$  dos cristais de alumina, de 1,52 para 6,32  $\mu\text{m}$  (aproximadamente 315%), para adições de 0 e 1% de fluoreto, respectivamente. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica indicaram a formação de cristais na forma de feijões variando de 0,36 a 1,10  $\mu\text{m}$ , para alumina calcinada na ausência de fluoreto; enquanto adições de 0,5 e 1% deste mineralizador apresentaram cristais uniformes na forma de placas hexagonais, variando de 1,66 à 2,57  $\mu\text{m}$ .

Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Fu et al [61] para adições de 2% de  $\text{AlF}_3$  em um precursor sintetizado a partir da hidrólise de um alcóxido de alumínio. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da calcinação deste precursor indicou a formação de placas hexagonais de alumina alfa a partir de 900°C. Um aumento na temperatura para faixas de 1000 e 1200°C não demonstrou crescimento significativo dos cristais, indicando que uma vez formado o cristal de alumina alfa, a temperatura apresenta pouco efeito no crescimento e morfologia dos cristais. A Figura 4.10 apresenta o efeito da concentração do  $\text{AlF}_3$  na morfologia de cristais formados a uma temperatura

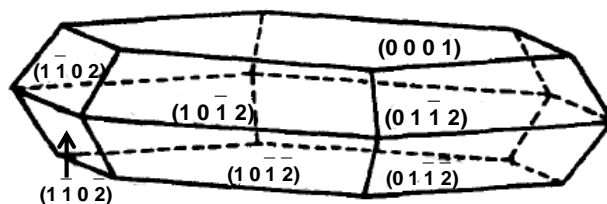
de calcinação de 1200°C. Nota-se que a morfologia da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sofre uma transição de placas irregulares à placas hexagonais planas, conforme aumenta-se o teor de mineralizador.



**Figura 4.10. Efeito da concentração de  $\text{AlF}_3$  na morfologia da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : (a) 2%  $\text{AlF}_3$ ; (b) 10%  $\text{AlF}_3$  e (c) 20%  $\text{AlF}_3$ . Adaptado de [61].**

No trabalho de Daimon e Kato [65] os autores avaliaram o efeito da presença do mineralizador na morfologia dos cristais de alumina alfa, a partir do precursor  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O produto obtido nestes experimentos é caracterizado por dois pares de faces hexagonais paralelas e seis pares de faces aparentemente dispostas de maneira espelhada e simétrica ao longo das placas hexagonais, como pode ser observado na Figura 4.11. O ângulo observado entre as faces espelhadas é de aproximadamente  $62^\circ$  e, assumindo que a estrutura corresponde ao sistema hexagonal, as faces hexagonais correspondem ao grupo de planos  $\{0001\}$ .

Para os autores [65,75] os resultados também indicam que o fluoreto adsorve principalmente nas faces  $\{0001\}$  o que leva a uma redução na taxa de nucleação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na superfície do cristal. Desse modo, a taxa de crescimento do cristal na direção das faces hexagonais decresce, o que seria responsável por levar a formação de finas placas. Além disso, este efeito se torna mais pronunciado em menores temperaturas, uma vez que o teor de fluoreto adsorvido na superfície é maior (devido a menor evaporação deste para o meio).



**Figura 4.11. Morfologia do cristal de alumina alfa cristalizado a 1100°C por 1 h, na presença de  $\text{AlF}_3$ . Adaptado de Daimon e Kato [65].**

Os resultados obtidos nestes estudos implicam que os parâmetros de calcinação (tempo e temperatura) possuem influência positiva na morfologia e tamanho dos cristais de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  produzidos, porém sutil quando comparados ao impacto superior da utilização de mineralizadores durante esta etapa.

#### 4.5 Análise crítica da literatura

Os principais estudos da literatura, referentes a utilização de aditivos para produção de alumina alfa, visam apenas a redução da energia de ativação das transformações polimórficas. Entretanto, não se observa uma abordagem que garanta a praticidade e adaptação destas técnicas para a realidade da produção em larga escala.

Na Tabela 4.3 estão sumarizados alguns dos resultados apresentados na literatura, baseados no aditivo e metodologia utilizados, bem como nas condições de calcinação empregadas durante os experimentos. Nota-se que nos casos onde se produziu aluminas alfa em baixas temperaturas ( $<1000^\circ\text{C}$ ) utilizou-se, quase exclusivamente, longos tempos de calcinação, altos teores de mineralizador e/ou métodos químicos de adição refinados, como é o caso do processo sol-gel.

**Tabela 4.3. Principais autores e resultados obtidos referentes a utilização de mineralizadores.**

Autor	Mineralizador	Método utilizado	Tempo de calcinação	Temperatura utilizada
Fu et al [61]	2%-p. $\text{AlF}_3$	Dispersão em etanol e ultrassom	3 horas	900 °C
Li et al [55]	2%-p. $\text{AlF}_3$ e $\text{LiF}_2$	Dispersão em etanol	2 horas	900 °C
Kim et al [68]	2%-mol $\text{AlF}_3$	Sol-gel	10 horas	750 °C
Daimon et al [65]	25%-p. $\text{AlF}_3$	-	1 h	1100 °C
US Patente 6.203.773 [57]	Fluoreto solúvel	Adsorção de fluoreto	30 min - 2 horas	1000°C
Kim et al [76]	2%-p. $\text{AlF}_3$	Sol-gel	1 hora	800-900°C
Wu et al [59] [58]	$\text{AlF}_3$ e $\text{ZnF}_2$	Sol-gel	1 hora	900 °C
Shackle e Messing [77]	Solução HF	Sol-gel	1 - 4 horas	900°C
WO Patente 1996/021619 [78]	$\text{AlF}_3$	Adição direta no calcinador	30-40 minutos	1200-1300°C
WO Patente 1990/015777 [79]	$\text{AlF}_3$	Adição direta no calcinador	2 horas	1100-1300°C
EU Patente 0620188 [80]	$\text{AlF}_3$	Adição direta no calcinador	30 minutos	1100°C

Adicionalmente, as técnicas descritas em patentes, apesar de apresentarem condições de calcinação condizentes com o processo produtivo, acabam se mostrando exclusivas de métodos de processamento específicos, como fornos rotativos, por exemplo. Desse modo, os trabalhos publicados apresentam deficiências de informação frente à realidade industrial.

O fluoreto de alumínio,  $\text{AlF}_3$ , consiste no atual mineralizador utilizado na Alcoa Poços, entretanto, seu desempenho é muito inferior ao descrito na literatura. Isso se deve, principalmente, ao método de adição e homogeneização do processo. Além disso, limites máximos de emissão de fluoreto para a atmosfera são ditados por órgãos ambientais no Brasil, o que restringe a utilização deste mineralizador em teores menores do que 0,5 %-p.

Este trabalho buscou completar as lacunas encontradas na literatura, optando por uma visão aplicada ao processo produtivo em larga escala,

visando obter melhorias no produto final. Adicionalmente, observou-se que diversas teorias foram elaboradas para explicar o funcionamento do  $\text{AlF}_3$ , entretanto, apesar de amplamente utilizado, não se sabe exatamente qual o melhor modelo que se aplica às condições empregadas pela Alcoa. Neste sentido, o possível mecanismo deste mineralizador foi avaliado baseando-se nas teorias já previstas pela literatura.

Adicionalmente, a metodologia de adsorção de fluoretos, descrita no item 4.4.4.2.3, foi testada em laboratório. Esta técnica possui como benefício a homogeneidade da mistura entre precursor e aditivo, uma vez que o fluoreto encontra-se quimicamente ligado à superfície da alumina, proporcionando mineralizações mais eficientes em temperaturas inferiores. Devido à etapa de lixiviação necessária para a adsorção, também se obtém uma significativa redução no teor de sódio, refletindo em produtos mais puros.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Precursor

Os precursores utilizados consistem em duas diferentes fontes de alumínio: (1) hidróxido de alumínio (C-30, Alcoa S/A) e (2) alumina de transição (A-1, Alcoa S/A) com área superficial média de 64,9 m<sup>2</sup>/g e com teor de alumina alfa menor que 1%. Na Tabela 5.1 e Tabela 5.2 podem ser encontrados os valores de especificação e típicos destes precursores.

**Tabela 5.1. Valores de especificação e típicos para o precursor alumina de transição, A-1.**

Características	Típico	Especificação
<b>Análise Química (%)</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,8	Mín 97,9
SiO <sub>2</sub>	0,018	Máx. 0,064
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020	Máx. 0,044
Na <sub>2</sub> O - total	0,51	Máx. 0,6
Umidade (300°C)	0,25	Máx 1,00
L.O.I (300-1000°C)	0,37	Máx 1,00
<b>Análise Física</b>		
Densidade compactada (g/cm <sup>3</sup> )	1,2	
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	64,9	45,0-85,0
<b>Granulometria</b>		
+#100 (%)	4	Máx. 15
+#200 (%)	71	
+#325 (%)	96	Min. 90,0

**Tabela 5.2. Valores de especificação e típicos para o precursor hidróxido de alumínio, C-30.**

Características	Típico	Especificação
<b>Análise Química (%)</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,0	Mín 63,8
SiO <sub>2</sub>	0,013	Máx. 0,044
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,015	Máx. 0,034
Na <sub>2</sub> O - total	0,33	Máx. 0,36
Umidade (300°C)	0,04	Máx 0,50
L.O.I (300-1000°C)	34,6	34,0-35,0
<b>Análise Física</b>		
Densidade compactada (g/cm <sup>3</sup> )	1,3	
<b>Granulometria</b>		
+#100 (%)	6	Máx. 20
+#200 (%)	80	
+#325 (%)	97	Min. 90,0

## 5.2 Aditivos

Os aditivos utilizados neste trabalho consistem em duas categorias principais: sementes de alumina e mineralizadores.

### 5.2.1 Sementes de alumina

#### 5.2.1.1 Alumina de transição A-1T

A produção de aluminas especiais na Alcoa envolve, no início da campanha, ajustes de *set-up* do processo que podem durar de 4 à 6 horas até que todas as variáveis sejam perfeitamente otimizadas. Durante este período a alumina produzida não se enquadra nas especificações do produto final, sendo denominada alumina de transição (A-1T). Desse modo, o custo de seu processo produtivo é o mesmo das aluminas especiais porém necessitam ser vendidas por um valor mais baixo devido as suas propriedades inferiores.

Considerando que o tempo de produção até que a campanha seja otimizada pode durar até 6 horas, diferentes aluminas A-1T são produzidas, apresentando variações em sua área superficial e teor de fase alfa conforme a temperatura, tempo e ajustes do processo de calcinação vão sendo alterados. Desse modo, parte desta alumina já apresenta características muito próximas a fase alfa. Na Tabela 5.3 estão indicados os principais parâmetros físico-químicos de aluminas A-1T coletadas em diferentes tempos de processo.

**Tabela 5.3. Propriedades físico-químicas de aluminas de transição A-1T, coletadas em diferentes tempos de campanha.**

Parâmetros	A-1T (> 4 horas de campanha)	A-1T (~2 horas de campanha)	A-1T (início de campanha)
Área Superficial - (m <sup>2</sup> /g)	1,4	5,3	24,1
Na <sub>2</sub> O - (%)	0,39	0,39	0,39
D <sub>10</sub> - (µm)	46,5	51,3	53,4
D <sub>50</sub> - (µm)	86,6	90,5	89,8
D <sub>90</sub> - (µm)	132,8	136,4	132,8

Nota-se que parte das aluminas A-1T já possuem baixa área superficial (< 2 m<sup>2</sup>/g) e, portanto, alto teor de fase alfa. Neste contexto, a primeira parte



deste estudo consistiu em avaliar técnica e economicamente a viabilidade de se reutilizar estas aluminas de transição durante o processo e sua possível atuação como sementes (vide tópico 4.4.1), visando diminuir temperatura e/ou tempos de calcinação e ainda aumentar a margem de lucro deste produto. O lote caracterizado pelo maior tempo de campanha (> 4 horas) foi selecionado por apresentar o maior teor de alfa e menor área superficial.

Os experimentos foram baseados na adição de 10 %-p. das sementes em relação ao precursor (A-1). Este valor foi escolhido baseando-se na porcentagem de A-1T gerada durante o processo e que poderia ser utilizada como semente. A mistura precursor + água consistiu em uma suspensão com teor de 56% de sólidos. A homogeneização da mistura foi realizada por ar comprimido (10 psi de pressão) durante 10 minutos. Posteriormente, realizou-se uma filtração à vácuo para separar os sólidos, os quais foram secos por 24h em estufa à 110°C. Vale ressaltar que estas etapas foram baseadas no processo de produção utilizado na Alcoa. Amostras contendo apenas o precursor também foram preparadas como branco, para comparação.

As misturas contendo o precursor e semente foram calcinadas em cadinhos de alumina e em forno Lindberg, utilizando uma taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. Temperaturas de calcinação de 1000, 1100, 1200 e 1300°C serão utilizadas para um tempo de patamar de 30 minutos.

#### **5.2.1.2 Micro-alumina**

Com o intuito de avaliar o efeito do tamanho das partículas adicionadas, experimentos foram conduzidos utilizando-se sementes de micro-alumina fornecidas pela Elkem. A caracterização dos materiais quanto a área superficial e distribuição do tamanho de partícula está descrita na Tabela 5.4.

Uma adição de 10% de sementes de micro-alumina foi realizada no precursor A-1, por meio de uma mistura à seco. As misturas foram calcinadas em cadinhos de alumina e em forno Lindberg, utilizando uma taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. Temperaturas de calcinação de 1000, 1100, 1200 e 1300°C serão utilizadas para um tempo de patamar de 30 minutos.

**Tabela 5.4. Propriedades físicas da micro-alumina, fornecida pela Elkem.**

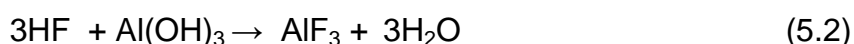
Propriedades	
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	9,00
D <sub>10</sub> (µm)	0,083
D <sub>50</sub> (µm)	0,234
D <sub>90</sub> (µm)	1,731

## 5.2.2 Mineralizadores

Os experimentos baseados na adição de mineralizadores foram divididos em dois grupos principais: (1) adição sólida de fluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>) e (2) adsorção do fluoreto solúvel (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>).

### 5.2.2.1 AlF<sub>3</sub>

Este aditivo fornecido pela Fluorsid (Itália) consiste no atual mineralizador utilizado no processo de calcinação da Alcoa Poços. A produção do mesmo se dá de acordo com as reações 5.1 e 5.2, sob uma temperatura de 500°C em um forno de leito fluidizado. Devido ao processo utilizado, o AlF<sub>3</sub> apresenta uma pureza de aproximadamente 91%, sendo que o material impuro contém um alto teor de alumina de transição (>5%), além da presença de Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Na Tabela 5.5 estão descritos os principais parâmetros físico-químicos do AlF<sub>3</sub>



A mistura deste aditivo foi realizada pela adição direta do mineralizador AlF<sub>3</sub> nos precursores (A-1 e C-30) sem nenhuma homogeneização (agitação) da amostra. Este método é similar ao que ocorre no processo, onde precursor

e mineralizador entram em contato apenas dentro do calcinador. Teores de 0,45 ; 0,6 e 1%-p. foram adicionados em relação ao precursor.

**Tabela 5.5. Parâmetros físico-químicos do mineralizador  $\text{AlF}_3$  (Fluorsid).**

Parâmetro	Típico	Especificação (máximo)
$\text{AlF}_3$ (% -p)	90	95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	10
$\text{SiO}_2$ (% -p)	0,085	0,15
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (% -p)	0,013	0,03
$\text{SO}_3$ (% -p)	0,019	0,15
$\text{Na}_2\text{O}$ (% -p)	0,223	0,25
$\text{CaO}$ (% -p)	0,026	0,1
Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	1291	
Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )	1537	
Granulometria - 45 $\mu\text{m}$ (%)	7,94	10
Granulometria + 150 $\mu\text{m}$ (%)	2,7	3

### 5.2.2.2 Calcinação

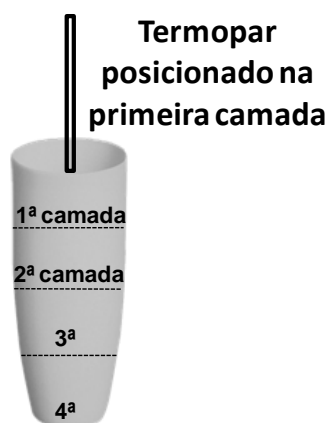
Dois ambientes de calcinação foram utilizados com diferentes objetivos: (1) Forno Lindberg e (2) Mufla EDG.

As calcinações realizadas no forno Lindberg tiveram como objetivo observar o efeito de diferentes temperaturas e tempos de calcinação nas propriedades finais da alumina calcinada. Uma taxa de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  foi utilizada para temperaturas de calcinação de 1000, 1100, 1200, 1300 e  $1400^{\circ}\text{C}$ , com um tempo de patamar de 30 minutos. Devido a possibilidade de ataque das resistências de  $\text{MoSi}_2$  do forno Lindberg, o material com fluoreto foi calcinado dentro de uma caixa de alumina fechada.

As calcinações realizadas na mufla, colocada dentro de uma capela, tiveram como objetivo se assimilar ao processo em larga escala, onde ocorre uma perda significativa de mineralizador na forma de gás para a atmosfera. Neste caso, os pós foram calcinados num cadinho de alumina aberto, permitindo que os gases gerados fossem dissipados no ambiente. O cadinho

de alumina utilizado possuía 15 cm de altura, para que fosse possível analisar diferentes regiões em relação as propriedades e homogeneidade. A amostra foi dividida virtualmente em quatro camadas, sendo a primeira, do topo, e a quarta referente à camada do fundo. Um termopar foi posicionado na primeira camada permitindo acompanhar a evolução da temperatura durante o tempo de patamar, *on-line*. O esquema de experimento utilizado pode ser verificado na Figura 5.1.

Uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foi utilizada para as temperaturas de 1000, 1050 e  $1100^{\circ}\text{C}$ , para um tempo de patamar de 30 minutos. Apenas as misturas com 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  foram calcinadas nesta etapa (valor que corresponde ao teor de mineralizador utilizado na Alcoa).

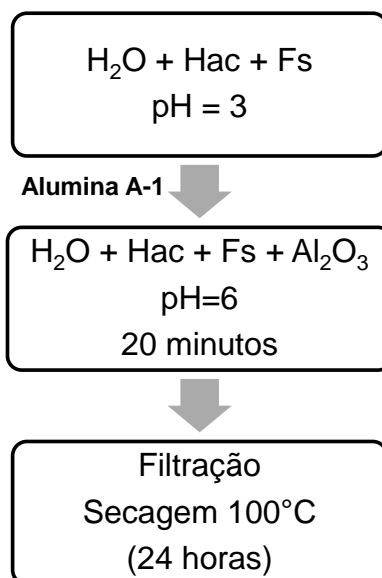


**Figura 5.1. Desenho esquemático do cadinho de alumina utilizado nos experimentos realizados na mufla, dividido virtualmente em quatro camadas e com a presença de um termopar posicionado na primeira camada.**

### 5.2.2.3 Adsorção de fluoretos

Esta técnica alternativa foi baseada na Patente da Alcoa de 2002 [57], descrita no item 4.4.4.2.3. Esta metodologia consistiu na adição de um mineralizador solúvel em um meio aquoso na presença de ácido acético, sob constante agitação. A alumina de transição (A-1) foi posteriormente adicionada à solução de modo que o fluoreto solúvel fosse adsorvido em sua superfície. A mistura foi filtrada à vácuo para separação dos sólidos e então levada à estufa

por 24 horas à 110°C. Um diagrama das etapas descritas pode ser observado na Figura 5.2.



**Figura 5.2. Diagrama das etapas realizadas para adsorção de fluoreto na alumina A-1 (HAc = ácido acético e Fs = fluoreto solúvel).**

O mineralizador solúvel utilizado foi o bifluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), fornecido pela Labsynth. Este apresenta a vantagem de possuir como contra íon o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, o qual pode ser facilmente retirado da alumina durante a secagem a 110°C sob a forma de NH<sub>3</sub>. Qualquer outra fonte como KF ou NaF, por exemplo, resultaria na presença de impurezas alcalinas residuais no produto calcinado, devido a dificuldade para a retirada destes elementos.

As hidroxilas presentes na superfície da alumina são facilmente deslocadas no meio ácido, o que leva a formação de sítios ativos disponíveis para adsorção dos íons F<sup>-</sup>. Assim, a mudança no pH de 3 para 6 é um indicativo de que a adsorção foi completada.

A calcinação destas amostras foi realizada como descrito previamente no item 5.2.2.2. Os teores de bifluoreto de amônio utilizados foram de 0,1; 0,2 e 0,45 %-p.

#### **5.2.2.4 Moabilidade**

A friabilidade das aluminas calcinadas foi determinada por meio de medidas de moagem. A moagem foi realizada em almofariz e moinho de alta energia de carbeto de tungstênio, durante diferentes tempos de moagem.

Posteriormente, as diferentes amostras foram analisadas no MALVERN para distribuição granulométrica.

### **5.3 Estudo da redução de sódio**

#### **5.3.1 Lixiviação**

Com o objetivo de verificar a possibilidade de redução do teor de sódio no precursor (A-1) algumas amostras foram lixiviadas. As lixiviações ocorreram sob agitação constante de uma suspensão aquosa contendo alumina de transição A-1 em um meio de ácido acético (HAc) ou ácido clorídrico (HCl), para concentrações de 0,1 e 0,01M, durante 20 minutos. Uma lixiviação em água também foi realizada para comparação.

Após lixiviação todas as amostras foram calcinadas à 1250°C, por 30 minutos, para obtenção da fase alfa.

#### **5.3.2 Aditivo mineralizador**

Como descrito na seção 4.4.4.1 mineralizadores à base de cloro podem ser utilizados para reduzir o teor de sódio de aluminas calcinadas. Neste contexto, como método comparativo ao método da lixiviação, utilizou-se o aditivo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (99%, Acros Organics) como fonte de cloro para possível redução do teor  $\text{Na}_2\text{O}$ . Teores de 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5 e 2 %-p. foram utilizados para faixas de temperatura de calcinação de 1250, 1350 e 1450°C, por 30 minutos. O mineralizador foi adicionado ao precursor por uma simples mistura à seco.

## **5.4 Técnicas de caracterização**

### **5.4.1 Detecção e quantificação de alumina alfa**

A determinação das fases presentes no pó calcinado foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando-se um equipamento da marca Brucker, modelo D8 FOCUS, radiação Cu e filtro de Ni; ângulo de varredura  $2\theta$  variando entre 4 e 80 graus.

Para a correspondência de fases presentes utilizou-se o programa Diffract plus EVA e as fichas catalográficas PDF-2 do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) presentes no mesmo.

A quantificação da fase alfa e beta presentes na amostra foi determinada utilizando-se o método de Rietveld por meio do programa TOPAS.

### **5.4.2 Morfologia**

A morfologia das partículas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento FEI INSPECT S50. As amostras de alumina calcinadas foram dispersas em etanol e posteriormente metalizadas em ouro.

### **5.4.3 Área superficial específica**

A área superficial das diferentes aluminas calcinadas foi determinada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) em um equipamento da marca Horiba, modelo SA-9600 Series.

### **5.4.4 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria**

As transições de fase, dos diferentes materiais em função da temperatura, foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas de DSC e termogravimetria (TG) foram conduzidas em um equipamento Netzsch STA 449, utilizando-se uma taxa de aquecimento de

5°C/min., com fluxo de 50 ml/min de ar sintético (80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub>) e α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como padrão de correção.

#### 5.4.5 DTA-TG-MS (Differential Thermal Analysis - Thermogravimetry - Mass spectrometry)

Os gases emitidos durante o aquecimento dos precursores na presença de 3% AlF<sub>3</sub> foram analisados simultaneamente por medidas de DTA-TG-MS. Estas análises foram realizadas pelo acoplamento do equipamento Netzsch STA 449 com o espectrômetro de massas QMS 403 C Aëolos para a faixa de temperatura de 30 à 1300°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em atmosferas de ar sintético (80% N<sub>2</sub> - 20% O<sub>2</sub>). Um cadinho de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado como padrão de correção.

Os fragmentos iônicos monitorados pelo espectrômetro de massas estão descritos na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6. Relação massa carga (m/z) dos fragmentos iônicos analisados pelo espectrômetro de massas.**

Relação massa/carga (m/z)	Fragmento iônico	Molécula associada
1	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
16	<sup>16</sup> O <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
19	F <sup>+</sup> , <sup>18</sup> OH <sup>+</sup>	HF, H <sub>2</sub> O
20	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O, HF <sup>+</sup>	HF, H <sub>2</sub> O
23	AlF <sup>++</sup>	AlF <sub>3</sub>
27	Al <sup>+</sup>	AlF <sub>3</sub>
38	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub>
39	NaO <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O
43	AlO	AlOF
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>
46	AlF <sup>+</sup>	AlOF
62	AlOF <sup>+</sup>	AlOF
65	AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AlF <sub>3</sub>
84	AlF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	AlF <sub>3</sub>



#### **5.4.6 Tamanho de cristal primário**

Para as medidas do tamanho de cristal primário das aluminas, o pó dos produtos calcinados foi moído à seco em moinho de carbeto de tungstênio por 15 minutos. As amostras cominuídas foram analisadas primeiramente por MEV, para confirmar se o pó moído atingiu o cristal primário ou se aglomerados ainda estavam presentes na amostra.

Os valores de tamanho de cristal primário foram avaliados por MALVERN (unidade Hydro 2000S de dispersão à úmido) utilizando o dispersante polimetacrilato de sódio (DARVAN 7S) em meio aquoso, na proporção 0,2%-p em relação à quantidade de material.

Os valores obtidos por Malvern foram comparados com o tamanho de cristal observado pelas imagens de MEV. O software ImageJ foi utilizado para o cálculo do valor médio dos cristais. Um mínimo de 100 medidas (para diferentes cristais) foi realizado em duas regiões distintas de cada amostra.

#### **5.4.7 Teor de sódio**

As aluminas lixiviadas em ácido ou calcinadas na presença do mineralizador  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foram posteriormente analisadas por Fluorescência de Raios X em um espectromêtro S4 Pioneer (Bruker) para quantificação do teor de sódio. O preparo das amostras consistiu na fusão à  $1280^\circ\text{C}$  das amostras na presença do fundentes tetraborato de lítio. A pérola vítrea obtida foi analisada em um espectromêtro S4 PIONEER (Bruker).

O filtrado contendo o sódio lixiviado foi analisado por ICP em um espectrometro 8300 DV (PerkinElmer).

#### **5.4.8 Adsorção de fluoreto**

O teor de fluoreto adsorvido na superfície da alumina foi determinado por meio de um eletrodo de íon seletivo de flúor (Orion 9409BN, da Orion). Este eletrodo mede o potencial de um íon específico, no caso fluoreto, em solução.

Desse modo, nesta técnica foi possível determinar a concentração de íons  $F^-$  antes e após a etapa de adsorção da alumina (de acordo com o tópico 5.2.2.2), sendo portanto uma medida indireta da porcentagem de íons  $F^-$  adsorvidos.

Primeiramente, uma curva de calibração foi construída a partir da utilização de soluções padrão, em diferentes concentrações, compostas de água destilada + NaF + TISAB II. A solução TISAB II (ácido cítrico, cloreto de amônio, citrato trissódico, hidróxido de amônio e água) consiste em uma solução tampão de ajuste da força iônica total e tem como objetivo ajustar o pH da solução com a amostra e quebrar possíveis complexos formados com o fluoreto, liberando-o para o meio e permitindo que a medida realizada expresse a concentração real do íon.

As medidas de adsorção foram realizadas em diferentes condições, visando obter a maior porcentagem de fluoreto adsorvido. Na Tabela 5.7 estão descritas as condições a serem empregados e seus objetivos.

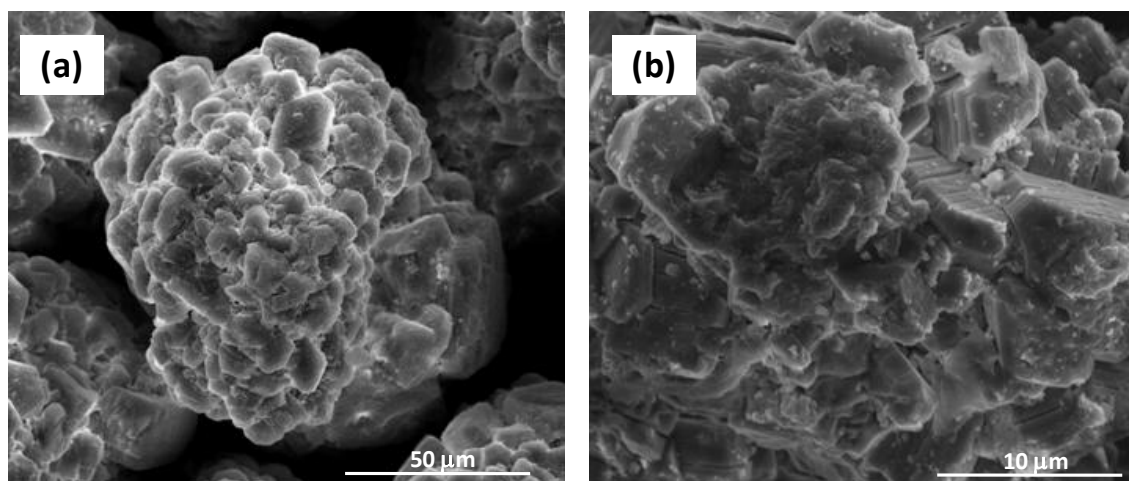
**Tabela 5.7. Diferentes condições para a adsorção de fluoreto na superfície da alumina.**

Parâmetro	Condição	Objetivo
<b>pH</b>	2 - 5	Encontrar o valor ótimo de pH onde a adsorção é mais eficiente
<b>Meio ácido</b>	Ácido acético Ácido clorídrico	Verificar o meio ácido no qual ocorre maior adsorção
<b>Água</b>	Água torneira Água destilada	Verificar a influência do tipo de água utilizada nos experimentos comparando a destilada, comumente utilizada nos laboratórios, e a utilizada no processo
<b>Temperatura</b>	25, 50 e 80°C	Verificar o efeito da temperatura no teor de fluoreto adsorvido.
<b>Teor inicial de fluoreto</b>	0,15; 0,3 e 0,45 %-p.	Verificar a influência do teor inicial de fluoreto na capacidade de adsorção da alumina.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

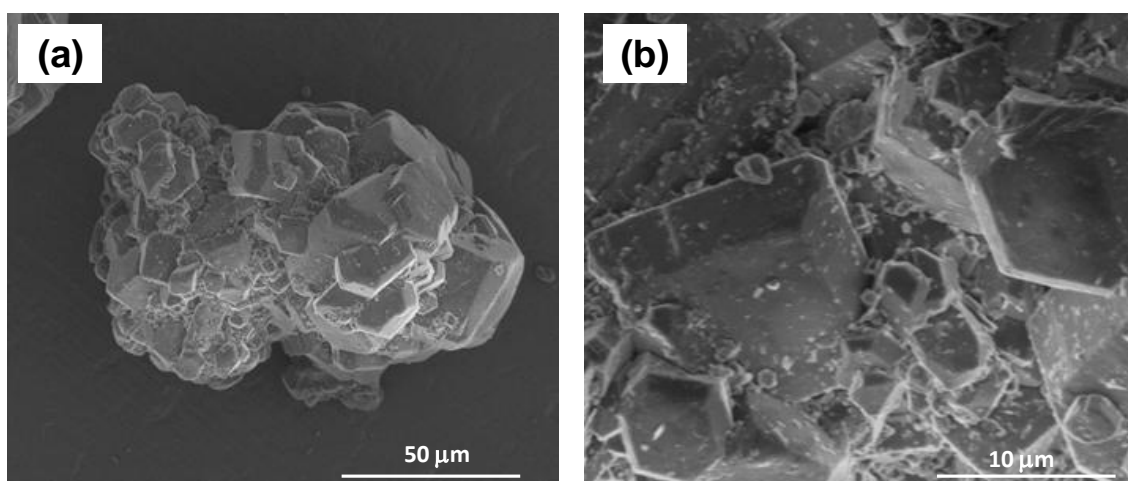
### 6.1 Caracterização dos materiais precursores

Na Figura 6.1 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para a alumina de transição precursora A-1. Nota-se que sua morfologia é caracterizada pela presença de inúmeros aglomerados (Fig 6.1-a), onde cada aglomerado apresenta um perfil característico de aluminas de transição de alta área superficial (Fig 6.1-b). As especificações técnicas desta alumina foram indicadas na Tabela 5.1.



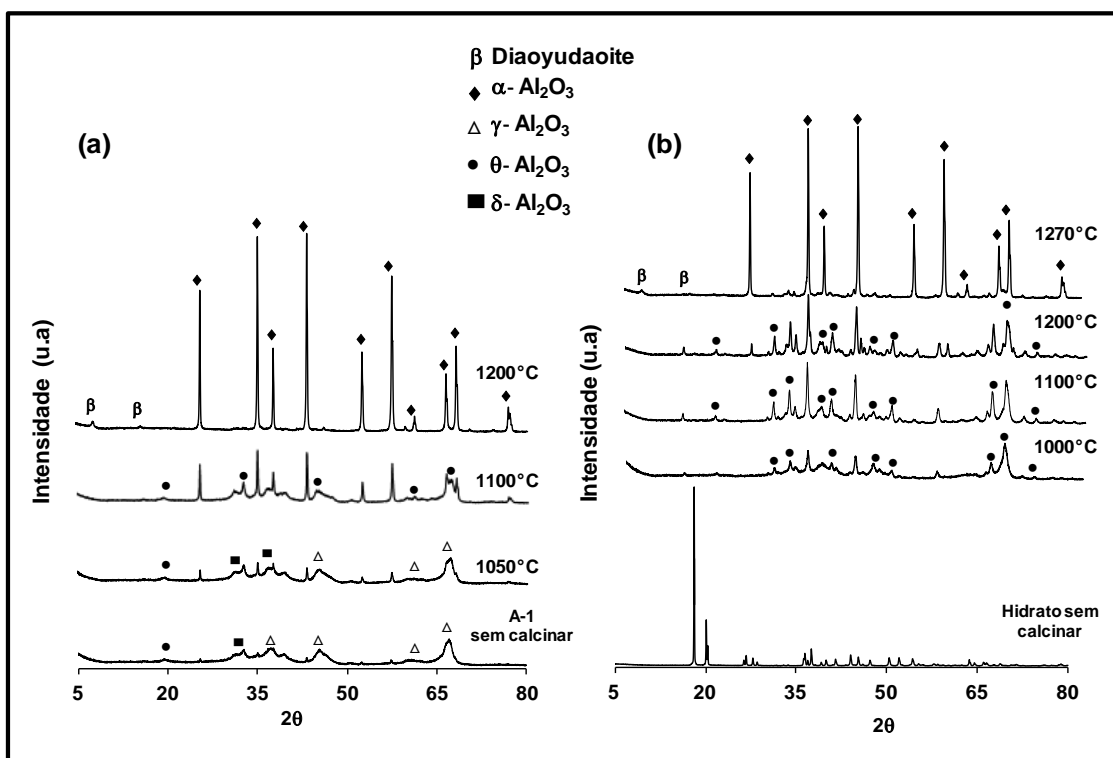
**Figura 6.1. MEV da amostra do precursor alumina de transição (A-1), em diferentes magnificações.**

Na Figura 6.2 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para hidrato precursor, C-30, em diferentes magnificações. As especificações técnicas deste precursor foram indicadas na Tabela 5.2.



**Figura 6.2. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra do precursor hidratado (C-30), em diferentes magnificações.**

Os difratogramas de raios X de ambos precursores, calcinados em diferentes temperaturas, estão apresentados na Figura 6.3. Aluminas de transição são de difícil identificação por DRX, uma vez que apresentam bandas devido as suas estruturas amorfas. Entretanto, a alumina de transição A-1 apresentou picos/bandas cristalográficas que puderam ser relacionadas a duas principais fases de transição:  $\delta$  e  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como pode ser verificado na Figura 6.3-a. Adicionalmente, foi possível observar a presença de picos sutis de alumina alfa para este precursor. Esta alumina foi produzida em um calcinador de leito fluidizado, utilizando-se uma temperatura de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ . Talvez a presença de regiões no HV que estejam a uma temperatura superior a  $1000^\circ\text{C}$  poderiam levar a formação deste pequeno teor de alumina alfa nesta alumina de transição. Com um aumento na temperatura de calcinação para  $1100^\circ\text{C}$ , observou-se a presença de bandas relacionadas a fase  $\theta$ , além de um significativo aumento na intensidade dos picos relacionados a fase  $\alpha$ . Finalmente, à  $1200^\circ\text{C}$  toda a transformação foi completada, sendo indicada pela ausência das bandas relacionadas a fase de transição e por intensos picos de fase alfa.

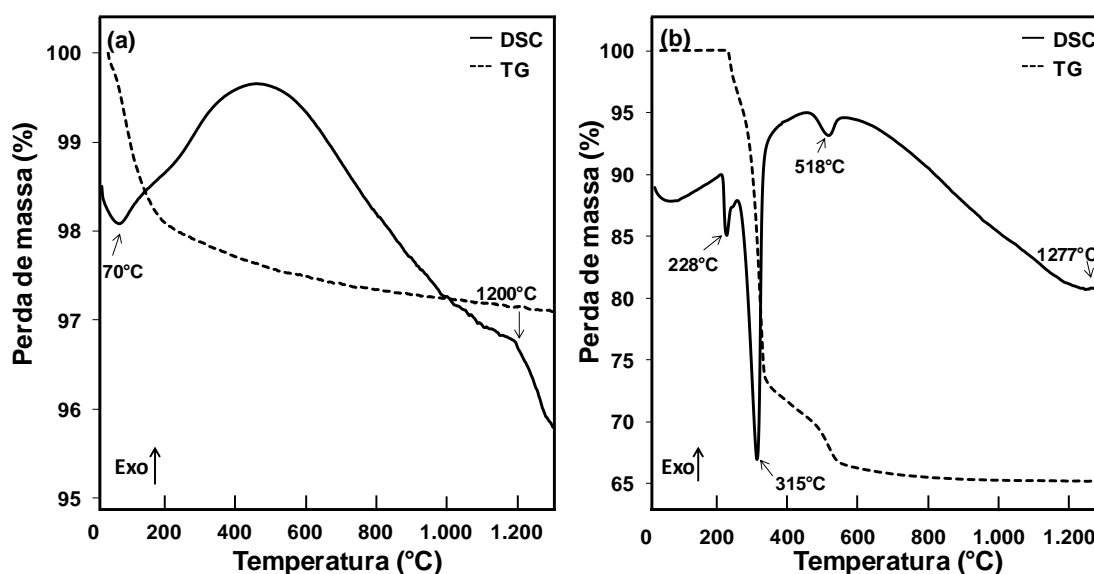


**Figura 6.3. Difratoigramas de raios X dos precursores A-1 (a) e C-30 (b) antes e após calcinação em diferentes temperaturas.**

Na Figura 6.3-b estão indicados os DRX referentes ao hidrato precursor. Este material, apresentou os picos referentes à fase gibsítica do hidrato. Um aumento na temperatura de calcinação à 1000 e 1100°C levou a formação de picos da fase theta, indicando que a transformação deste precursor à fase alfa ocorreu por meio da rota de calcinação envolvendo a formação de boehmita, como indicado:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ . A total cristalização do coríndon só foi obtida na temperatura de 1270°C, temperatura superior à alumina de transição.

Adicionalmente, para ambos precursores à 1200°C, pequenos picos podem ser visualizado em valores de  $2\theta = 7,8$  e  $15,6^\circ$ . Estes correspondem a formação da fase diaoyunita ( $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de acordo com o arquivo JCPDS nº 01-073-1717. A formação de fase beta ocorreu devido ao alto teor de sódio presente nos precursores ( $> 0,3\%$ ). A formação desta fase leva a uma redução no teor de fase alfa na alumina calcinada.

Na Figura 6.4 são apresentadas as curvas de DSC/TG para ambos os precursores, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$ . Três picos endotérmicos à 228, 315 e  $518^{\circ}\text{C}$ , associados a uma perda de massa de 33.8%, foram observados para o hidrato. Os dois primeiros picos ocorrem devido a decomposição da gibsita [ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ] formando a boehmita e à fase de transição chi ( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), respectivamente. A terceira endoterma, à  $518^{\circ}\text{C}$ , corresponde a conversão de boehmita à  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estes resultados foram comprovados pela análise de DRX e estão de acordo com diversos autores, para o aquecimento de partículas grosseiras ( $>5\ \mu\text{m}$ ) de gibsita [16] [81]. A transformação final de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorreu à aproximadamente  $1277^{\circ}\text{C}$ , sendo caracterizada pelo pico exotérmico, o qual ocorreu sem perda de massa significativa.



**Figura 6.4. Curvas DSC/TG para os precursores utilizados (a) alumina de transição e (b) hidróxido de alumínio. Taxa de aquecimento de  $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$ .**

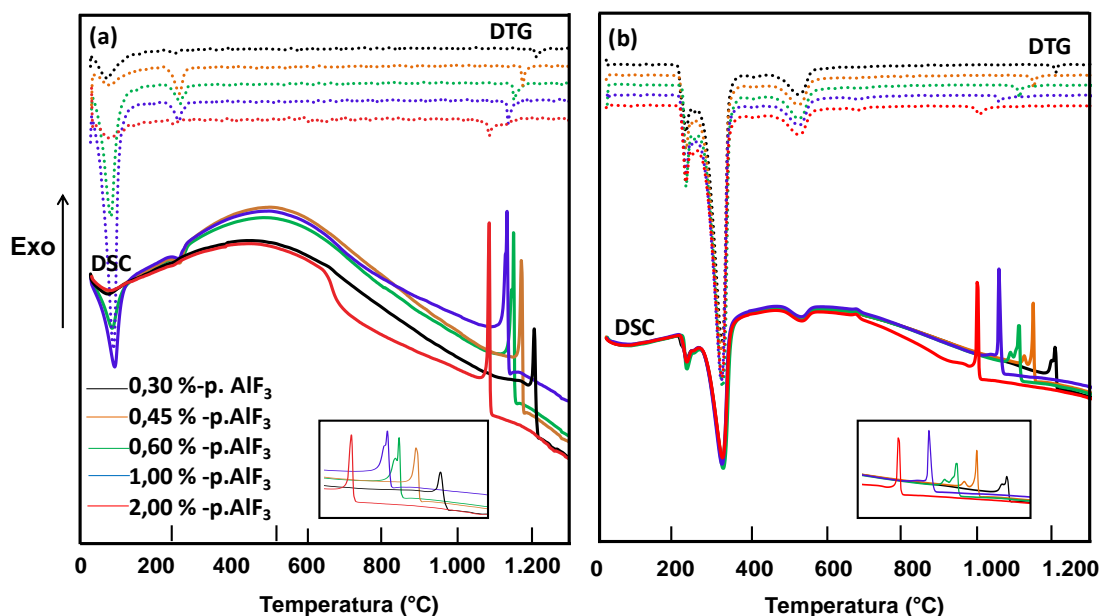
A alumina de transição (Figura 6.4-b) apresentou apenas um pico endotérmico em aproximadamente  $70^{\circ}\text{C}$ , sendo associado a uma perda de massa de 1,3%, o qual foi atribuído a dessorção de água fisicamente ligada à superfície da alumina. A transformação à fase alfa pode ser observada por um pequeno pico exotérmico, o qual ocorreu sem perda de massa, a

aproximadamente 1200°C. A perda total de massa para esta alumina foi de 2,3%, que pode ser relacionada a eliminação de hidroxilas residuais que usualmente estão presentes na superfície das aluminas de transição gamma e delta [82].

## 6.2 Mineralizadores

### 6.2.1 $\text{AlF}_3$

Na Figura 6.5 estão apresentadas as curvas de DSC/DTG obtidas para diferentes adições de  $\text{AlF}_3$  (0,30; 0,45; 0,60; 1,00 e 2,00 %-p.) nos precursores A-1 (a) e hidróxido de alumínio (b).



**Figura 6.5. Curvas de DSC/DTG para diferentes adições de  $\text{AlF}_3$  em (a) A-1 e (b) hidróxido de alumínio.**

Para o precursor A-1 (Fig 6.5-a) dois picos endotérmicos podem ser visualizados à 90°C e 260°C, os quais acompanham uma perda de massa. Ambos os picos foram atribuídos a dessorção de água fisicamente ligada e de grupos OH da superfície da alumina, respectivamente. Adicionalmente, podem ser verificados dois picos exotérmicos para este precursor, os quais também

estão relacionados a uma perda de massa. O primeiro ocorreu em aproximadamente 650°C e pode ser visto apenas para maiores teores de fluoreto (1,00 e 2,00%-p.). O último pico exotérmico ocorreu em diferentes temperaturas, acima de 1000°C, de acordo com o teor de fluoreto adicionado. Este pico está relacionado a transformação final da alumina de transição → alumina alfa e ocorre com maior intensidade quando comparado com o precursor puro (Figura 6.4). O destaque na Figura 6.5-a mostra um zoom dos picos exotérmicos relacionado à transformação à fase alfa. Pode-se notar uma sobreposição de picos durante esta transformação, a qual resulta na presença de um ombro no pico principal.

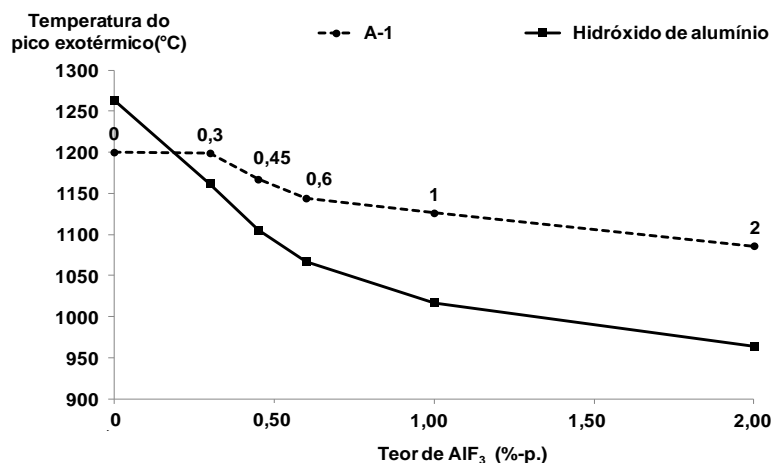
As amostras de hidróxido com diferentes adições de fluoreto apresentadas na Figura 6.5-b apresentaram os tradicionais picos endotérmicos relacionados à decomposição do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{AlOOH}$ , à ~315 e 520°C, respectivamente. Um pico exotérmico em aproximadamente 650°C pode ser visualizado para todas as adições de  $\text{AlF}_3$  e, assim como para o precursor A-1, esta transformação ocorreu relacionada à uma perda de massa. A intensidade deste pico, assim como a porcentagem da perda de massa, aumentam conforme o teor de fluoreto adicionado. Uma análise de difração de raios X das amostras com adição do mineralizador e calcinadas na faixa de temperatura de 600-700°C, não indicou nenhuma mudança na fase de transição obtida ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) quando em comparação com o precursor puro. Uma vez que este pico não estava presente para os precursores e também não foi relacionado a uma mudança na fase de transição, a transformação ocorrendo nesta temperatura está provavelmente relacionada a uma transformação advinda do fluoreto.

Por fim, a transformação exotérmica à alumina alfa ocorreu em temperaturas acima de 950°C, de acordo com o teor de fluoreto adicionado. A mesma sobreposição de picos observada para as amostras de A-1 também ocorreu para o hidróxido, sendo que o pico principal é mais intenso e está relacionado a uma perda de massa.

Na Figura 6.6 pode-se observar a temperatura de transformação à alumina alfa (retirada do pico exotérmico mais intenso no DSC), de acordo com o teor de fluoreto adicionado, para os diferentes precursores. Nota-se uma



redução acentuada na temperatura de transformação para as amostras de hidróxido quando em comparação com a alumina de transição (A-1). Esta diferença poderia ser explicada pelo desenvolvimento de uma alta área superficial durante o aquecimento do hidróxido, o que leva a uma maior área de contato entre o material de partida e o composto mineralizador.



**Figura 6.6. Temperatura do pico exotérmico de transformação à alumina alfa, de acordo com o teor de AlF<sub>3</sub> adicionado.**

A perdas de massa (%) observadas para o principal pico exotérmico associado à transformação de alfa são apresentadas na Tabela 6.1. Esta variação não era esperada, pois sabe-se que a formação de fase alfa ocorre sem perda de massa significativa, uma vez que nesta temperatura toda a água e íons hidroxilas já foram eliminadas. Esta transformação requer apenas uma conversão da estrutura cristalina da fase de transição para a fase alfa.

**Tabela 6.1. Perda de massa (%) durante a transformação de fase à alfa, em função do teor de AlF<sub>3</sub> adicionado para os diferentes precursores.**

AlF <sub>3</sub> (%-p.)	Perda de massa durante a transformação de fase (%)	
	Hidrato	A-1
0	0,09	0,10
0,3	0,22	0,19
0,45	0,34	0,37
0,6	0,39	0,48
1	0,43	0,61
2	0,71	0,90

A perda de massa total, para os picos de transformação de alfa, foi plotada em função do teor de  $\text{AlF}_3$  adicionado para amostra com adição de até 20% de  $\text{AlF}_3$ . Os gráficos estão representados na Figura 6.7. Foi possível observar que a perda de massa estava intimamente ligada ao teor de fluoreto adicionado, confirmando que o pico à  $650^\circ\text{C}$  bem como o pico exotérmico, estão relacionados à alguma transformação do  $\text{AlF}_3$  liberando gases provenientes deste aditivo.

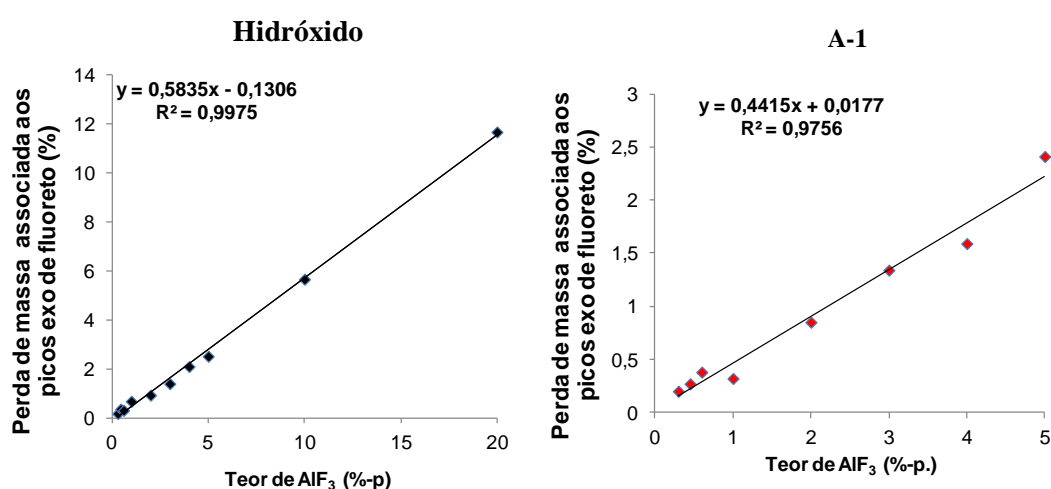
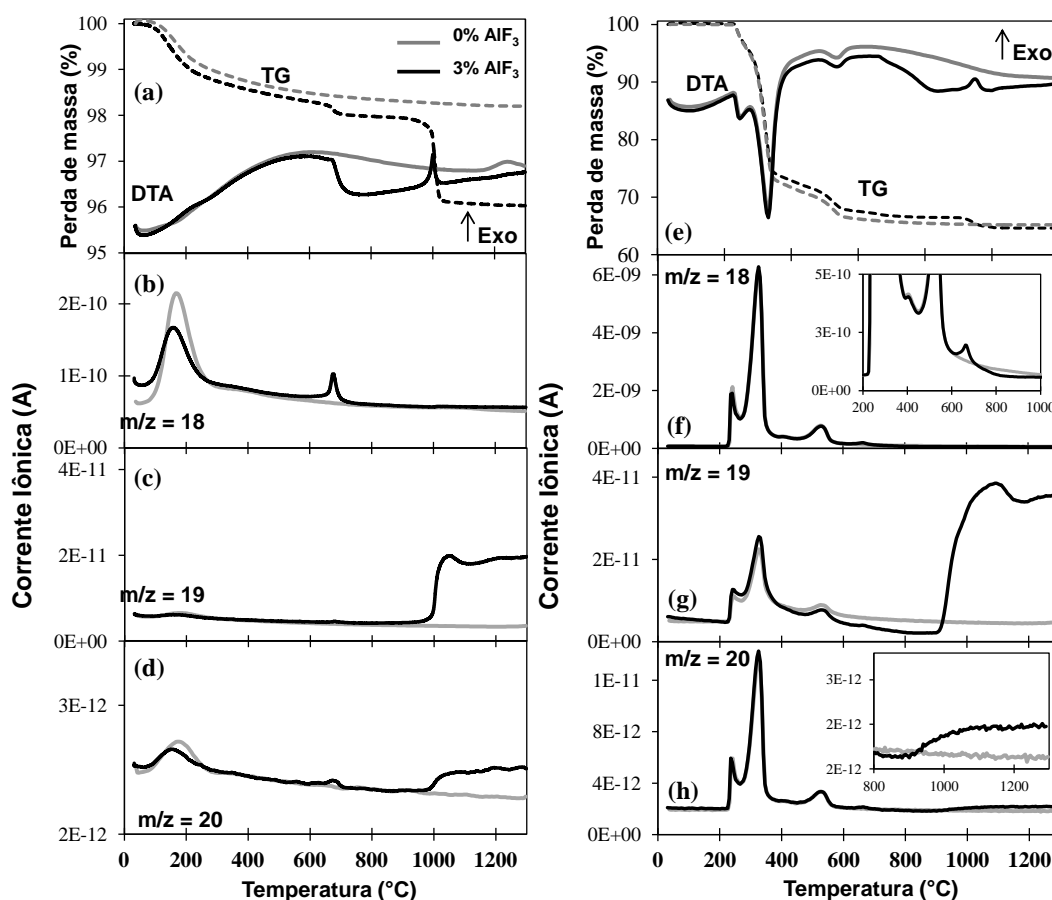


Figura 6.7. Perdas de massa dos picos exotérmicos em função do teor de  $\text{AlF}_3$  adicionado para as amostras de (a) hidróxido e (b) A-1.

### 6.2.1.1 Análises de gases desprendidos por DTA-TG-MS

Com o objetivo de avaliar os gases desprendidos durante as transformações na presença de  $\text{AlF}_3$ , análises de DTA-TG-MS foram realizadas para ambos os precursores, com uma adição de 3 %-p de  $\text{AlF}_3$ . Os resultados estão representados na Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Curvas de DTA-TG para 0 e 3% de  $\text{AlF}_3$  em (a) alumina de transição e (e) hidróxido. Curvas de corrente iônica para os fragmentos  $m/z =$  (b) e (f) 18, (c) e (g) 19, (d) e (h) 20, para a alumina de transição e hidróxido, respectivamente.

Os valores de massa/carga 38 ( $\text{F}_2^+$ ) e 23,27,46,65 e 84, relacionados ao desprendimento de gás  $\text{AlF}_3$ , não apresentaram sinal de corrente iônica considerável durante o aquecimento (não apresentados).

A primeira transformação, no intervalo de  $25^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  para a alumina de transição e de  $25^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$  para o hidrato, foi seguida de emissão de vapor d'água, como pode ser observado para a corrente iônica de  $m/z=18$ . Vale ressaltar que os fragmentos de  $m/z=19$  e  $20$  também apresentaram um pico durante a mesma faixa de temperatura. Nota-se que todos estes fragmentos apresentaram picos com perfis semelhantes, o que indica que a emissão é proveniente da mesma molécula ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Neste caso, as correntes observadas para  $m/z = 19$  and  $20$  são correlacionadas à água na presença dos isótopos deutério e  $\text{O}^{18}$  ( $\text{HD}^{16}\text{O}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , respectivamente). Tais isótopos existem em

menor quantidade o que pode ser observado pela menor intensidade das correntes.

O pico exotérmico observado à 650°C na Figura 6.5, o qual foi acompanhado de uma perda de massa, apresentou um sinal para  $m/z = 18$ , 19 e 20. Mais uma vez observa-se o mesmo perfil para os picos sendo que a maior intensidade de corrente é proveniente do fragmento  $m/z=18$ , demonstrando a emissão de água nesta faixa de temperatura, a qual é proveniente do  $\text{AlF}_3$ .

À 996°C para a alumina de transição e à 946°C para o hidróxido, pôde-se observar um pico intenso para o fragmento  $m/z=19$ . Um outro pico com perfil semelhante também ocorre para  $m/z=20$ , indicando a emissão de gás HF. Neste sentido, estes resultados demonstram que a perda de massa observada durante a transformação à fase alfa é decorrente da emissão de vapores de HF.

A corrente iônica para ambos os fragmentos continuou mesmo após o fim da transformação exotérmica e da perda de massa. Tal fato ocorre, provavelmente, devido à uma obstrução do canal de transferência entre o DTA o espectrometro de massas, sendo que cristais de  $\text{AlF}_3$  podem se condensar no capilar. Após cada aquecimento realizado na presença de fluoreto foi necessário realizar uma limpeza do sistema do espectromêtro de massas, purgando gás nitrogênio e realizando o aquecimento do mesmo em temperaturas superiores à 1300°C. Uma queda na quantidade de flúor dentro do sistema era visualizada com o aumento da temperatura, durante os ciclos de limpeza.

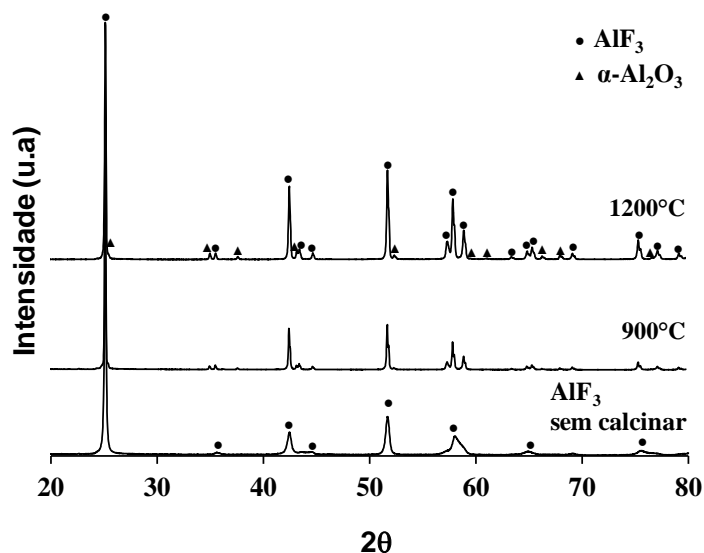
Os fragmentos iônicos  $m/z=43$  e 62, que poderiam estar relacionados a presença do composto AIOF, não apresentaram nenhum sinal dentro da faixa de temperatura avaliada. A dificuldade de detecção do AIOF poderia estar relacionada à limitações do equipamento DTA-MS utilizado neste estudo. O capilar que faz a transferência dos gases de reação para o espectromêtro é aquecido apenas até 280°C. Considerando que tais gases sejam estáveis apenas em temperaturas superiores, a diferença entre o calor do forno e do capilar poderia levar a condensação dos vapores no mesmo. Adicionalmente,

tais compostos são considerados como intermediários de reação e, uma vez que a reação no estado gasoso se processa rapidamente, tais compostos são provavelmente consumidos antes de serem detectados.

### 6.2.1.2 Análise do mineralizador, $\text{AlF}_3$

Com o intuito de verificar as hipóteses descritas anteriormente, alguns experimentos foram realizados apenas para o  $\text{AlF}_3$  puro. Com o objetivo de avaliar as possíveis transformações o  $\text{AlF}_3$  foi calcinado à 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C por 1 hora, utilizando uma taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em um forno Lindberg.

Na Figura 6.9-a é apresentado o difratograma referente ao mineralizador  $\text{AlF}_3$  utilizado. Os picos característicos foram identificados como sendo da estrutura cristalina Romboédrica (R-3C), a partir de ficha catalográfica ICDD 01-080-1007. É interessante salientar que a estrutura cristalina encontrada é a mesma da fase alfa da alumina.



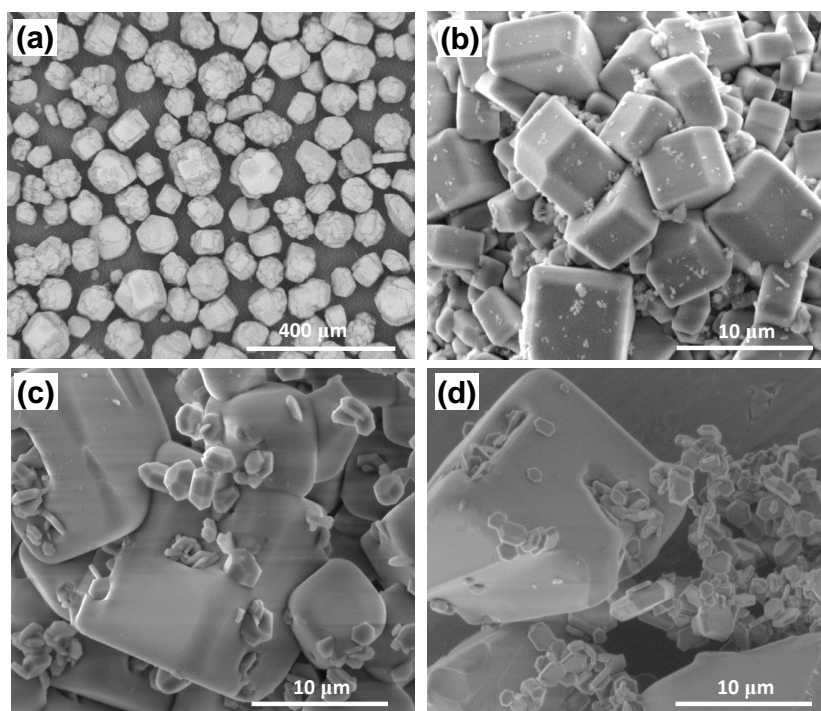
**Figura 6.9. Difratograma de raios X do mineralizador  $\text{AlF}_3$  sem calcinar e calcinado à 900°C e 1200°C, por 1 hora.**

A calcinação do aditivo à 900°C causou mudanças na cristalinidade dos picos. Entretanto, a fase de  $\text{AlF}_3$  continuou presente, ou seja, os picos se apresentaram para os mesmos valores de  $2\theta$ . Com o aumento da temperatura para 1000°C notou-se a presença de alguns picos de alumina alfa pouco

intensos e, finalmente, à 1200°C obteve-se um DRX com a presença de picos relacionados ao  $\text{AlF}_3$  puro e à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 6.9-b). O teor de alfa na amostra calcinada à 1200°C foi de 7% (avaliado por análise Rietveld).

A mudança na cristalinidade observada à 900°C deve estar associada à perda de água da estrutura do  $\text{AlF}_3$  bem como à mudanças de fase da alumina de transição presente neste aditivo. A transformação à fase alfa que ocorreu em temperaturas superiores à 1000°C também é decorrente da fase de alumina de transição encontrada como impureza neste aditivo (derivada do processo de produção do mesmo).

A morfologia do  $\text{AlF}_3$  puro e calcinado em diferentes temperaturas foi investigada por MEV e as imagens podem ser visualizadas na Figura 6.10.



**Figura 6.10. MEV do mineralizador  $\text{AlF}_3$  (a) puro e calcinado à (b) 900°C, (c) 1000°C e (d) 1100°C.**

As partículas do  $\text{AlF}_3$  sem calcinar (Figura 6.10-a) apresentaram uma morfologia hexagonal variando de 50 à 100  $\mu\text{m}$ . Nenhuma variação na morfologia do cristal foi observada até a temperatura de 800°C, o que está de acordo com os resultados observados para as análises de DSC e DRX. À

900°C (Figura 6.10-b) foi possível observar a presença de diversos cristais com uma morfologia cúbica. Com o aumento da temperatura para 1000°C (Figura 6.10- c, d) pequenos cristais hexagonais aparecem na superfície dos cubos de  $\text{AlF}_3$ . Finalmente, à 1100°C (Figura 6.10- e) apenas alguns cubos estavam presentes e muitos cristais hexagonais puderam ser vistos com um tamanho variando de 1 à 4  $\mu\text{m}$ .

A análise EDX das diferentes morfologias observadas com a calcinação do  $\text{AlF}_3$  à 1200°C encontra-se na Tabela 6.2. Estes resultados demonstram que os cristais hexagonais são compostos principalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enquanto os cristais cúbicos são compostos por  $\text{AlF}_3$ , o que está de acordo com os picos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  observados no DRX das amostras de  $\text{AlF}_3$  calcinadas em temperaturas acima de 1000°C.

**Tabela 6.2. Análise EDX do  $\text{AlF}_3$  calcinado à 1200°C, por 1 hora**

Morfologia	Al (%-p.)	F (%-p.)	O (%-p.)
<b>Cristais cúbicos</b>	32,8 ± 0.5	66,1 ± 0.4	-
<b>Cristais hexagonais</b>	54,5 ± 0.3	-	44,6 ± 0.8

Neste contexto, a deformação observada nos cubos de  $\text{AlF}_3$  em altas temperaturas poderia estar relacionada à perda de massa, no caso de fluoreto, a qual foi detectada pelas análises de DTA-MS.

### 6.2.1.3 Mecanismo de atuação proposto para o $\text{AlF}_3$

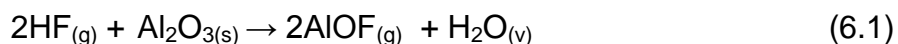
A partir de uma análise dos resultados obtidos anteriormente para o fluoreto de alumínio puro e quando na presença de um precursor para obtenção de alumina, pode-se propor um mecanismo de atuação para este mineralizador utilizando-se como base as teorias já citadas na literatura.

As imagens de MEV do  $\text{AlF}_3$  puro indicaram a formação de cristais de alumina alfa quando aquecido em temperaturas superiores à 1000°C. Se estes

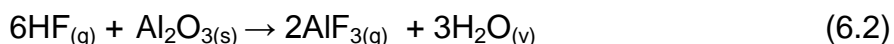
cristais fossem gerados por um mecanismo topotático, através da nucleação e crescimento a partir das estruturais iniciais do  $\text{AlF}_3$ , deveria se esperar uma orientação preferencial dos cristais hexagonais. Entretanto, estes não estavam orientados e apareceram em grupos (*clusters*) sempre próximos dos espaços disponíveis na estrutura cúbica do  $\text{AlF}_3$  já desgastado. Este fato indica que a nucleação e crescimento ocorreu por outro mecanismo, neste caso, gasoso.

A partir das análises DTA-TG-MS foi possível detectar a emissão de vapores de HF durante a transformação à alumina alfa. Apesar da dificuldade de identificar os possíveis compostos intermediários gasosos, estes resultados evidenciam a teoria prevista por Yamai e Saito [66] em 1978.

Os grupos hidroxilas presentes na alumina de transição combinam com o  $\text{AlF}_3$  em temperaturas superiores, formando compostos gasosos HF e AIOF, como indicado pelas reações 4.2 e 4.3. Do mesmo modo, o gás HF reagirá com a superfície da alumina da transição formando o composto AIOF, como apresentado na reação (6.1):



De acordo com Shaklee et al<sup>5</sup> o HF poderia também reagir com a alumina de transição formando mais  $\text{AlF}_3$ :



Por fim, as espécies gasosas intermediárias compostas de AIOF se cristalizariam na fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (devido à sua alta estabilidade termodinâmica), liberando o fluoreto não reagido, de acordo com a reação (4.5) e como demonstrado previamente pelos resultados de DTA-MS na Figura 6.8.

Uma vez que tal mecanismo se dá através de uma fase gasosa, a velocidade de transformação de alumina de transição para alumina alfa ocorrerá de forma muito mais rápida e eficaz quando em comparação com a transformação original (sem a presença de aditivo), a qual é uma reação



topotática sólido-sólido (através da nucleação e crescimento) e, portanto, se processa a partir de uma cinética mais lenta.

No estudo de Zivkvoc et al. [56] os autores assumiram que a hidrólise do  $\text{AlF}_3$  e outras fontes de flúor (como  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  e etc.) não era possível em altas temperaturas como descrito no mecanismo apresentado por Yamai et al [66]. Entretanto, os resultados apresentados no seu estudo para os valores de  $\Delta G_T^\circ$  em função da temperatura, para a reação 6.1, mostraram que a curva obtida para o  $\text{AlF}_3$  foi a única a apresentar um  $\Delta G$  de valor negativo para a faixa de temperatura de transformação à alumina alfa, quando comparado a outras fontes de fluoreto ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}$  e  $\text{LiF}$ ). Deste modo, apesar dos autores não concordarem com o mecanismo assistido pela fase gasosa por meio da formação de  $\text{HF}$ , os próprios resultados apresentados por eles demonstram o contrário, indicando fortemente a possibilidade da hidrólise do  $\text{AlF}_3$  levando a formação de gases mineralizadores.

Finalmente, o mecanismo apresentado por Kim et al. não corresponde aos resultados obtidos neste estudo. Para que o  $\text{AlF}_3$  atue como uma semente se faz necessário fornecer importantes condições como o tamanho das partículas de aditivo (sementes são normalmente da ordem de nanômetros, diferentemente do  $\text{AlF}_3$  utilizado neste trabalho que apresentou cristais na ordem de microns), o contato entre a semente e o precursor (o qual é realizado pelo método sol-gel) e sementes isoestruturais à fase alfa. Neste contexto, o aditivo utilizado bem como o método de preparação não permitiram que o  $\text{AlF}_3$  funcionasse como uma semente isoestrutural.

#### **6.2.1.4 Influência do $\text{AlF}_3$ nas propriedades físico-químicas das aluminas**

##### **6.2.1.4.1 Teor de alumina alfa**

O teor de alumina alfa obtido para as aluminas de transição e hidrato calcinados estão apresentados nas Tabela 6.3 e Tabela 6.4, para diferentes teores de  $\text{AlF}_3$  e temperaturas. Os precursores puros foram convertido à alfa apenas na faixa de temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  e  $1270^\circ\text{C}$ , para a A-1 e o hidróxido, respectivamente. Pode-se observar que um aumento na temperatura de  $1200$  à

1400°C, durante 30 minutos, levou a uma redução no teor de alumina alfa, o que ocorreu devido à formação de fase beta em temperaturas superiores.

**Tabela 6.3. Valores do teor de alfa (%) obtidos para as aluminas de transição calcinadas com adição de diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos.**

Teor de Fluoreto (% -p.)								
		0	0,45		0,6		1	
T (°C)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)
1000	1,6	9,0	2,7	9,9	98,9	8,4	99,8	7,6
1100	6,6	8,9	95,5	8,6	97,8	8,1	99,9	8,1
1200	97,1	8,0	97,5	7,9	98,0	8,1	99,4	8,4
1300	96,7	9,2	96,0	9,6	97,3	9,0	98,7	8,9
1400	95,1	8,9	99,7	9,4	96,4	8,5	95,4	9,6

**Tabela 6.4. Valores do teor de alfa (%) obtidos para o hidróxido calcinado com adição de diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos.**

Teor de Fluoreto (% -p.)								
		0	0,45		0,6		1	
T (°C)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)	$\alpha$ (%)	$R_{wp}^*$ (%)
1000	-	-	98,3	10,6	99,3	16,6	99,8	8,1
1100	-	-	97,8	8,6	98,1	11,0	99,9	8,1
1200	10,1	33,5	97,9	9,1	97,2	15,6	98,5	9,4
1300	97,4	9,8	96,9	9,0	95,33	15,5	98,4	9,9
1400	97,2	10,1	96,9	8,39	96,4	8,5	98,5	11,4

\*  $R_{wp}$ : erro residual (usualmente, um  $R_{wp} < 10\%$  significa um bom ajuste)

É possível observar que mesmo para pequenas adições de fluoreto a redução na temperatura de transformação à fase alfa é muito eficiente. O teor de 0,45 %-p. levou a conversão à alfa à 1100°C e 1000°C para a alumina de

transição e o hidróxido, respectivamente. Para as amostras com 0,6 %-p. de  $\text{AlF}_3$  as amostras foram mineralizadas à  $1000^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$  para a alumina de transição e hidróxido, respectivamente.

Estes resultados indicam que mesmo para uma homogeneização simples (mistura à seco), um tempo curto de calcinação (30 minutos) e um baixo teor de fluoreto, é possível reduzir a energia de ativação necessária para a transformação de fase até em  $400^\circ\text{C}$ , dependendo do teor adicionado e do material precursor utilizado. As diferenças observadas para ambos os precursores são principalmente relacionadas à alta área superficial obtida durante o aquecimento do hidróxido, o que leva a uma maior área de contato para o composto mineralizador durante a transformação gás-sólido.

Pode-se observar que a transformação à fase alfa é muito inferior para as calcinações no forno estático do que as obtidas durante o aquecimento no DSC. Por exemplo, uma adição de 0,6 %-p. levou a conversão do hidrato à alumina alfa à  $950^\circ\text{C}$  no forno estático, mas apenas à  $1067^\circ\text{C}$  no DSC. Uma vez que a mineralização ocorre por meio de um mecanismo por fase gasosa, a vazão de ar sintético durante o aquecimento no DSC poderia varrer os gases mineralizantes para fora do cadinho levando a uma redução na eficiência de mineralização.

#### **6.2.1.4.2 Área superficial e tamanho de cristal primário**

A reatividade de aluminas especiais é determinada em relação a sua área superficial específica e o tamanho do seu cristal primário e suas aplicações são baseadas principalmente nessas duas características. Conforme Wójcik et al [62], o tamanho e a morfologia dos cristais de alfa alumina, os quais são formados de agregados e aglomerados, possuem uma influência importante na produção de corpos cerâmicos determinando as características do compactado, como retração e a densidade a verde. Portanto, uma melhor compreensão da influência da utilização do  $\text{AlF}_3$  nessas propriedades se faz importante para a indústria da alumina, permitindo a

produção de produtos para diversas aplicações, apenas mudando temperatura e o teor de mineralizador adicionado.

Os valores de área superficial para as aluminas calcinadas com diferentes teores de  $\text{AlF}_3$  e em diferentes temperaturas estão apresentadas na Tabela 6.5 e 6.6, para a A-1 e hidrato, respectivamente. Estes resultados demonstram a queda na área superficial com o aumento da temperatura para as amostras com adições de fluoreto. Valores inferiores à  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  foram obtidos para as amostras de alumina de transição mineralizadas à  $1400^\circ\text{C}$  em contraste com  $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$  obtidos para o precursor puro, na mesma temperatura. O teor de fluoreto também apresentou influência na redução da área superficial, sendo que à  $1100^\circ\text{C}$  foi possível obter um valor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  para as amostras mineralizadas enquanto para o precursor puro a área superficial obtida foi de  $39,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Tabela 6.5. Valores de área superficial das aluminas de transição calcinadas com adição de diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas.**

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			
	0	0,45	0,60	1,00
<b>1000</b>	$52,7 \pm 2,2$	$51,8 \pm 3,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
<b>1100</b>	$39,7 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
<b>1200</b>	$8,0 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
<b>1300</b>	$1,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
<b>1400</b>	$1,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$

Este efeito na redução da área superficial está intimamente ligado ao tamanho do cristal primário. Mineralizadores são conhecidos por facilitar a produção de cristais maiores ou de tamanhos equivalentes em menores temperaturas. O tamanho do cristal primário (representado pelos valores de  $D_{50}$ ) obtidos para as diferentes precursores estão representados na Figura 6.11.

Tabela 6.6. Valores de área superficial das amostras de hidróxido calcinadas com adição de diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			
	0	0,45	0,60	1,00
1000	52,7±1	0,6±0,1	0,7±0,1	0,9±0,1
1100	20,0±0,4	0,6±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
1200	17,0±0,3	0,6±0,1	0,6±0,1	0,8±0,1
1300	4,5±0,3	0,5±0,1	0,5±0,1	0,6±0,1
1400	1,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1

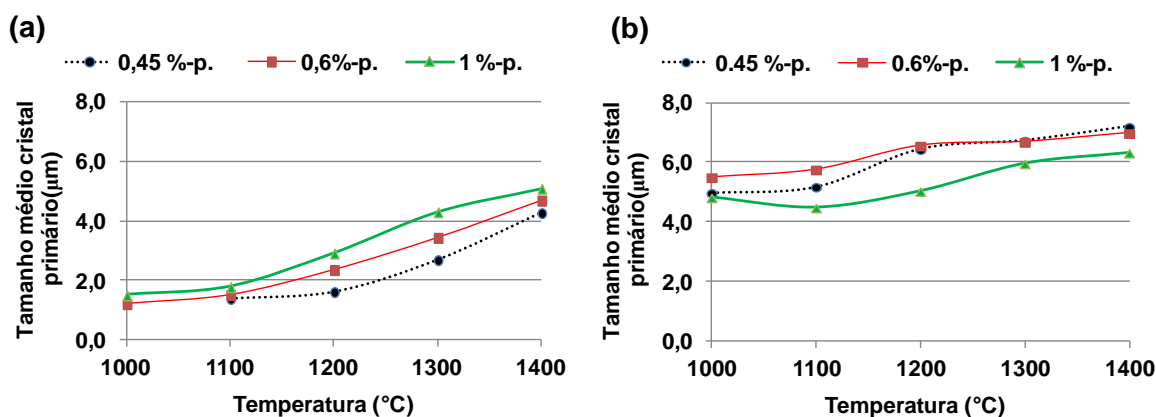


Figura 6.11. Tamanho de cristal primário para as amostras de (a) alumina de transição e (b) hidrato calcinados com diferentes teores de  $\text{AlF}_3$ , em diferentes temperaturas, durante 30 minutos.

Os cristais obtidos para a alumina de transição pura calcinada à 1200, 1300 e 1400°C apresentaram um tamanho médio de cristal primário da ordem de 0,4; 0,9 e 1,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A adição de 0,6 %-p.  $\text{AlF}_3$  levou a um aumento no tamanho do cristal primário de 0,9 à 3,4  $\mu\text{m}$  à 1300°C (aproximadamente 280%) e de 1,1 à 4,7  $\mu\text{m}$  à 1400°C (aproximadamente 330%). Estes valores indicam que a presença do  $\text{AlF}_3$  influencia fortemente o crescimento do cristal de alumina alfa e, tais resultados estão de acordo com as baixas áreas superficiais obtidas.

Usualmente, utilizam-se aluminas com cristais pequenos em diversas aplicações, uma vez que o cristal primário limita as propriedades mecânicas do

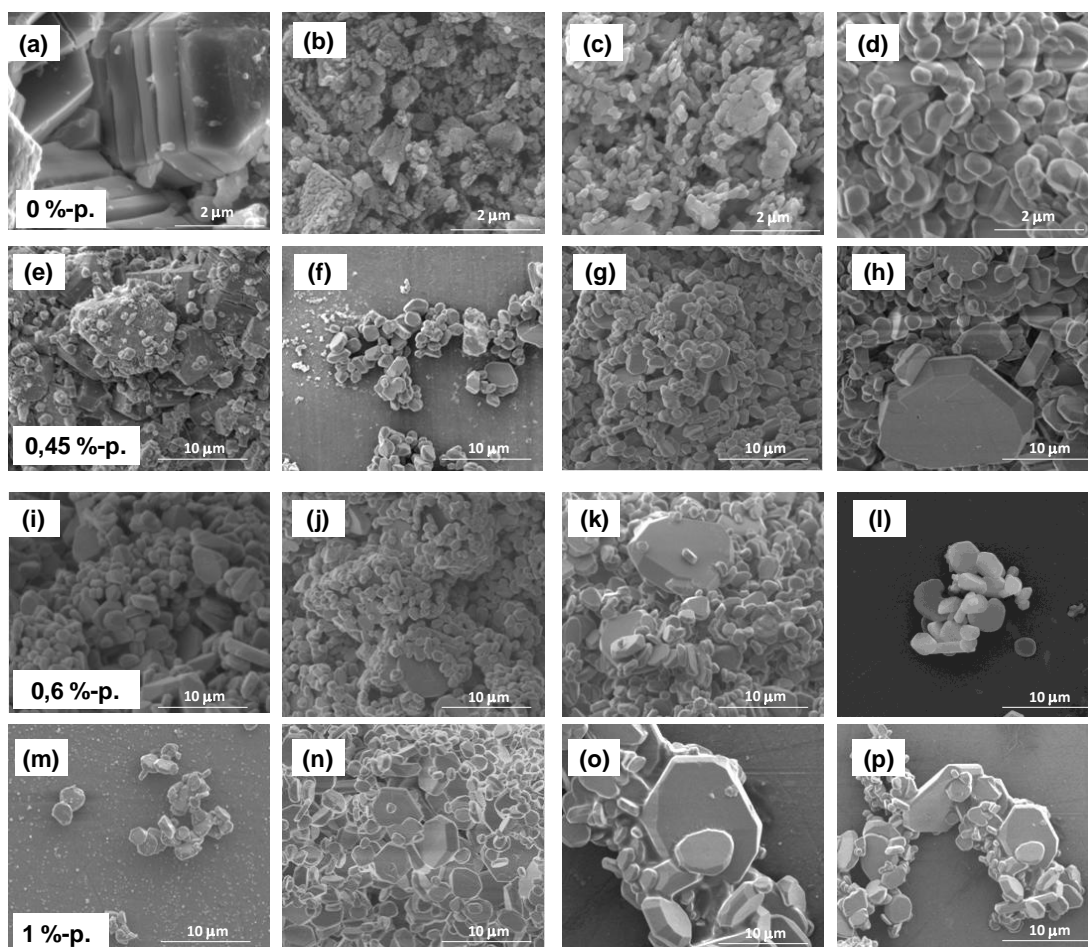
corpo cerâmico. Desse modo, se faz necessário encontrar um balanço entre a temperatura de calcinação e o teor de mineralizador adicionado.

Os valores de cristal primário obtidos para o hidróxido calcinado à 1270, 1300 e 1400°C foi de 0,4, 0,5, e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As amostras deste precursor na presença de fluoreto apresentaram valores de  $D_{50}$  muito superiores ao obtidos para a alumina de transição A-1. À 1100°C, uma adição de 0,45 %-p. levou ao crescimento do cristal de alumina até um valor médio de 5  $\mu\text{m}$ . Para a alumina de transição, nas mesmas condições, obteve-se um valor de  $D_{50}$  de 1,4  $\mu\text{m}$ . Este perfil foi observado para todas as adições de fluoreto, para as diferentes temperaturas. Tal fato poderia ser explicado pela possível presença de núcleos de alumina alfa na A-1. Como citado anteriormente na Figura 6.3-a, o perfil difratográfico da alumina de transição A-1 pura já apresenta pequenos da fase alfa neste precursor, as quais poderiam atuar como sementes inibindo o crescimento intenso dos cristais.

Para ambos os precursores a taxa de crescimento foi intensificada com o aumento de temperatura. Entretanto, o crescimento não foi proporcional ao aumento do teor de fluoreto. A adição de 1 %-p. de  $\text{AlF}_3$  apresentou um valor médio de cristal primário menor em relação as adições de 0,45 e 0,6 %-p, para o hidrato. Estes resultados demonstram que a taxa de crescimento é um mecanismo complexo e dependente de diversos fatores como temperatura, pressão, concentração de precursor e aditivo.

#### **6.2.1.4.3 Morfologia**

A morfologia das amostras calcinadas foi avaliada por MEV e estão apresentadas na Figura 6.12 (aluminas de transição) e Figura 6.13 (hidróxido). Para o precursor puro (Figura 6.12 a-d) foi possível observar o desenvolvimento da morfologia, por meio de uma transformação topotática, partindo da estrutura porosa da alumina de transição (a) até a morfologia vermicular dos cristais de alumina alfa (c-d).

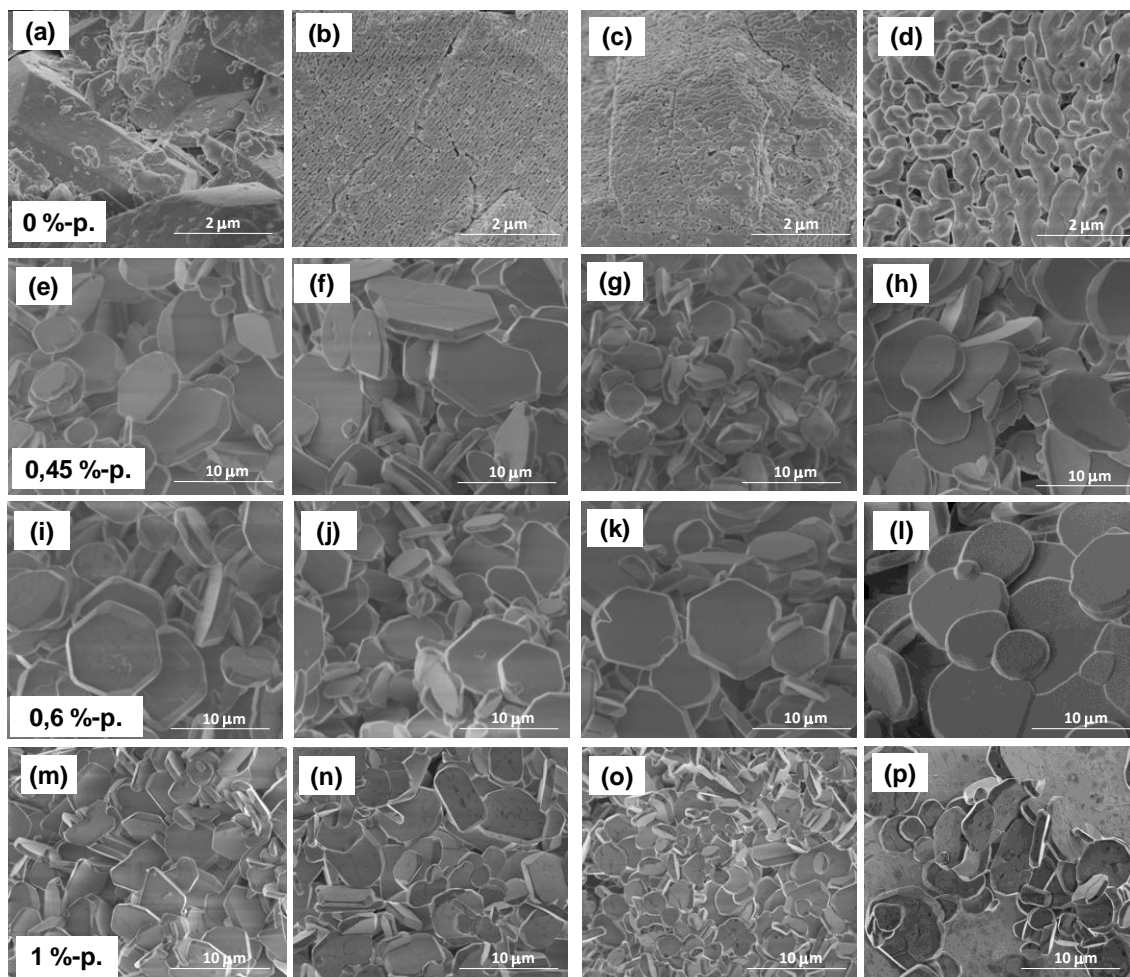


**Figura 6.12. MEV para as amostras de alumina de transição mineralizadas à 1050°C (a, e, i), 1100°C (b, f, j), 1200°C (c, g, k) e 1300°C (d, h, l). Adições de 0,45 %-p. (a-d), 0,6 %-p. (e-h) e 1 %-p. (i-l). de AlF<sub>3</sub>, durante 30 minutos.**

A presença de fluoreto usualmente altera a morfologia da alumina para placas hexagonais, sendo que os cristais gerados na presença do fluoreto são muito distintos dos originalmente obtidos para o precursor na sua forma pura. Os cristais de alumina alfa para estas amostras apresentaram uma morfologia pseudo-hexagonal com faces laterais orientadas octaedralmente. Este resultado é similar ao estudo de Daimon e Kaito [65], no qual os autores descrevem os cristais como um par de fases hexagonais paralelas e seis pares de faces dispostos simetricamente nas arestas das placas hexagonais.

As amostras mineralizadas apresentaram cristais muito bem definidos, diferentemente dos vermiculares observados para o precursor puro, para as

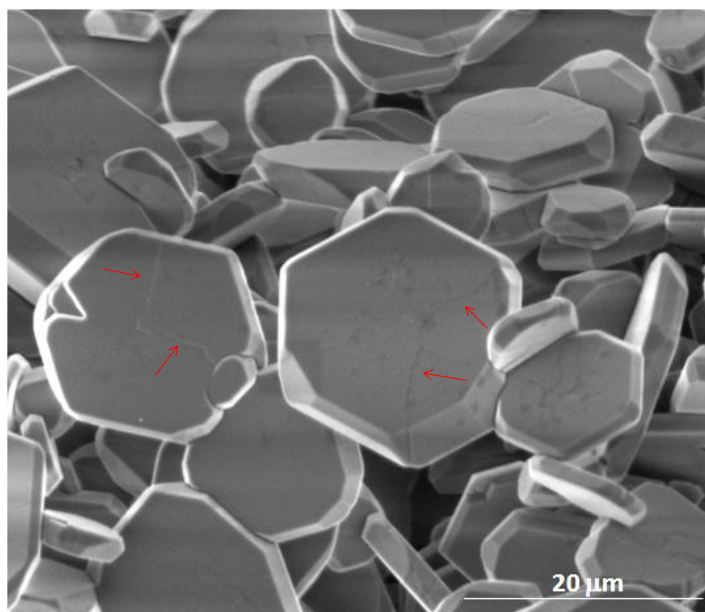
mesmas temperaturas. Tal diferença corrobora o mecanismo sólido-gás pelo qual o  $\text{AlF}_3$  atua durante o crescimento dos cristais.



**Figura 6.13. MEV para as amostras de hidróxido de alumínio mineralizadas à 1050°C (a, e, i), 1100°C (b, f, j), 1200°C (c, g, k) e 1300°C (d, h, l). Adições de 0,45 %-p. (a-d), 0,6 %-p. (e-h) e 1 %-p. (i-l). de  $\text{AlF}_3$ , durante 30 minutos.**

A Figura 6.14 apresenta a micrografia eletrônica de varredura observada para uma amostra de hidróxido calcinada na presença de 0,45 %-p de  $\text{AlF}_3$ , à 1200°C, por 30 minutos. Pode-se observar na imagem a presença das 'estruturas de crescimento' na superfície do cristal. Elas demonstram que as faces laterais crescem a partir das bordas para o centro do hexágono.





**Figura 6.14. MEV de hidróxido calcinado na presença de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$ , à  $1200^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos.**

### **6.2.2 Avaliação de diferentes metodologias de mistura**

Com o intuito de avaliar diferentes metodologias de mistura entre precursor e aditivo, testes adicionais foram realizados em cadinhos abertos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para estes experimentos, foram utilizados cadinhos com uma altura de 15 cm (distinto dos 8 cm dos utilizados inicialmente), permitindo a calcinação de uma maior quantidade de amostra. Uma adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  em A-1 foi utilizada para diferentes tipos de homogeneização. A Tabela 6.7 indica os principais ensaios e os seus respectivos resultados.

**Tabela 6.7. Experimentos realizados com diferentes condições de homogeneização de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  em A-1 e seus respectivos resultados após a calcinação à  $1020^\circ\text{C}$  por 30 minutos, sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

Experimento	Método de mistura	Hipótese	Resultado
1	Mistura à seco de $\text{AlF}_3$ em A-1 (com uma colher)	Branco - mistura simples	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	Homogeneização no M.B por 2 horas de ambos os componentes	Melhor homogeneização	Transição
3	Moagem de ambos os componentes no moinho de WC por 20 minutos	Método alternativo para homogeneização	Transição
4	Mistura à úmido de ambos os componentes utilizando um agitador mecânico por 20 minutos	Método alternativo para homogeneização	Transição
5	0,45 %-p. $\text{AlF}_3$ moído no moinho de WC (adicionado posteriormente à seco, com uma colher, na A-1)	O moinho de bolas poderia alterar a estrutura cristalográfica do $\text{AlF}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
6	0,45 %-p. $\text{AlF}_3$ normal adicionado, à seco com uma colher, à A-1 moída (em WC)	O moinho de bolas poderia alterar a reatividade da A-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para o experimento 1, considerado o branco, a mistura à seco foi realizada com a simples adição do aditivo na A-1 com uma colher, da mesma maneira realizada para os testes iniciais citados nos tópicos anteriores. Apesar da alta taxa de aquecimento utilizada ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a conversão à alfa ocorreu numa temperatura inferior ( $1020^\circ\text{C}$  *versus*  $1100^\circ\text{C}$ ) à observada para o menor cadinho e sob a menor taxa de aquecimento ( $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Neste sentido, uma redução de  $80^\circ\text{C}$  foi obtida devido as mudanças realizadas no ambiente de calcinação. Este fato ocorreu devido à atuação do mineralizador por meio da fase gasosa, onde os vapores necessitam entrar em contato com a superfície do precursor para acelerar o processo de transformação. Assim como demonstrado no tópico 6.2.1.3, o  $\text{AlF}_3$  se hidrolisará formando compostos gasosos que aceleram a transformação à alumina alfa. Com a utilização do cadinho de 15 cm de altura estes gases precisariam percolar entre toda a amostra antes de serem eliminados do meio reacional. Desse modo, os

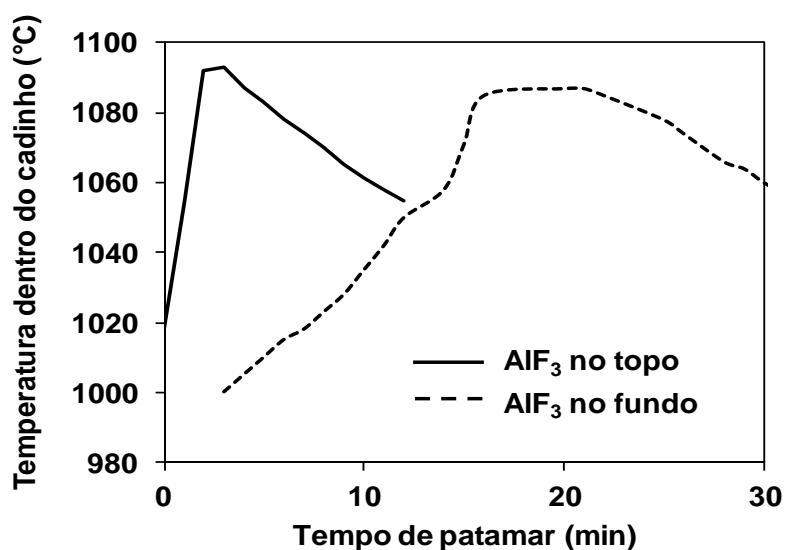
vapores gerados teriam menor tempo para 'escapar' de dentro de cadinho (devido a maior taxa de aquecimento), permanecendo em contato com a superfície da alumina até que a temperatura mínima para a conversão fosse obtida.

Para os experimentos 2 e 3, onde métodos de homogeneização utilizando moinhos foram empregados, a conversão à alfa não ocorreu nas condições de calcinação utilizadas. Neste caso, levantou-se a possibilidade de que a moagem poderia alterar as estruturas do  $\text{AlF}_3$  e/ou A-1, modificando assim suas respectivas reatividades frente à mineralização. Para avaliar estas hipóteses realizou-se a moagem de cada um dos componentes em separado. Os materiais moídos foram analisados por DRX, entretanto, nenhuma mudança cristalográfica foi observada para os perfis obtidos em relação ao material puro. Assim, a mistura de ambos (precursor moído e aditivo moído) foi realizada posteriormente utilizando-se o método à seco, com a utilização da colher para a homogeneização. Estes testes estão descritos pelos experimentos 5 e 6. Para ambos os casos a conversão à alfa ocorreu, demonstrando que a moagem dos materiais não alterou sua reatividade, mas indicando que a melhor homogeneidade poderia estar impactando na menor eficiência da mineralização.

Com o intuito de comprovar que a inibição da conversão poderia ser decorrente da melhor homogeneização dos componentes, um teste adicional foi realizado por meio da homogeneização à úmido da A-1 e  $\text{AlF}_3$ , utilizando-se um agitador mecânico. O teste 4 corroborou os experimentos anteriores onde a conversão não foi completada para o material homogeneizado.

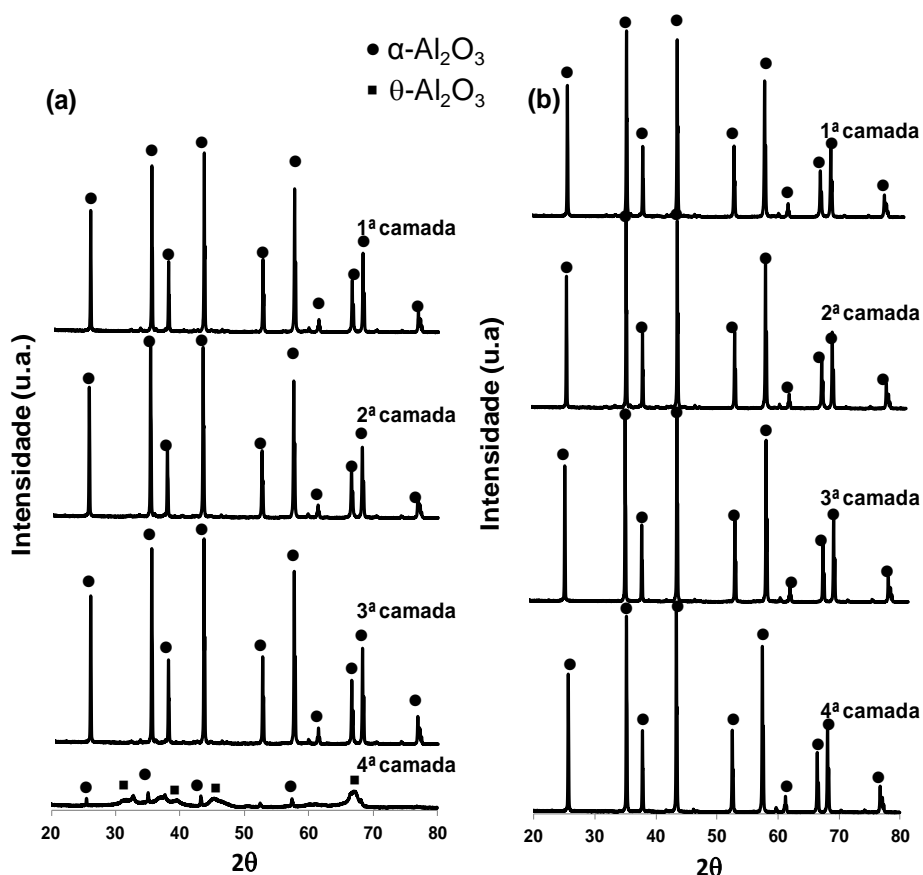
A partir dos resultados obtidos notou-se que uma melhor homogeneização levava a uma menor eficiência de calcinação, o contrário do esperado. Entretanto, quando o aditivo era simplesmente misturado com uma colher (o que implica em regiões de maior e menor concentração de mineralizador pela extensão da amostra), a mineralização ocorria normalmente à  $1020^\circ\text{C}$ , mas não em todas as camadas da amostra. A última camada do cadinho (camada inferior, do fundo) apresentou em seu DRX apenas bandas de transição, devido a baixa homogeneização do gás gerado no precursor.

Para um melhor entendimento da influência da homogeneização dois testes adicionais foram realizados nos quais o  $\text{AlF}_3$  não foi homogeneizado mas concentrado em uma camada específica da amostra (topo ou fundo). A Figura 6.15 apresenta a evolução da temperatura dentro do cadinho reacional, medida *on-line* com um termopar posicionado na primeira camada de amostra (camada do topo).



**Figura 6.15.** Evolução da temperatura dentro do cadinho para adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  localizado em diferentes camadas da amostra (topo ou fundo). O termopar foi posicionado na camada superior (topo) do cadinho.

Para a amostra com o  $\text{AlF}_3$  concentrado no topo, houve um aumento significativo na temperatura dentro do cadinho após 3 minutos de patamar à  $1020^\circ\text{C}$ . Para o segundo teste, onde o fluoreto foi colocado na última camada da amostra, a exotermia só ocorreu após 16 minutos de patamar (lembrando que o termopar estava posicionado na camada superior). A Figura 6.16 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as diferentes camadas de ambas as amostras.



**Figura 6.16.** Difratogramas de raios X das diferentes camadas da A-1 calcinada à 1020°C com adição de 0,45 %-p.  $\text{AlF}_3$  concentrado no (a) topo e (b) fundo do cadinho.

Os resultados do DRX demonstram que quando o mineralizador é concentrado na camada do topo, ocorre uma difusão de parte do gás gerado para as camadas mais inferiores, de modo que a conversão à alfa ocorreu até a terceira camada. A 4ª e última camada apresentou as bandas de transição características do precursor e picos sutis de alfa que indicam um início da transformação. Por outro lado, quando o  $\text{AlF}_3$  é concentrado na camada do fundo, o gás se difunde por toda a extensão da amostra até que saia do cadinho e, desse modo, a transformação ocorre em todas as camadas da amostra, mesmo as que não estavam em contato com o aditivo inicialmente.

A Tabela 6.8 indica as medidas de área superficial obtidas para as diferentes camadas do experimento. Os valores coincidem com os perfis difratográficos observados, sendo que a amostra denominada 'fundo'

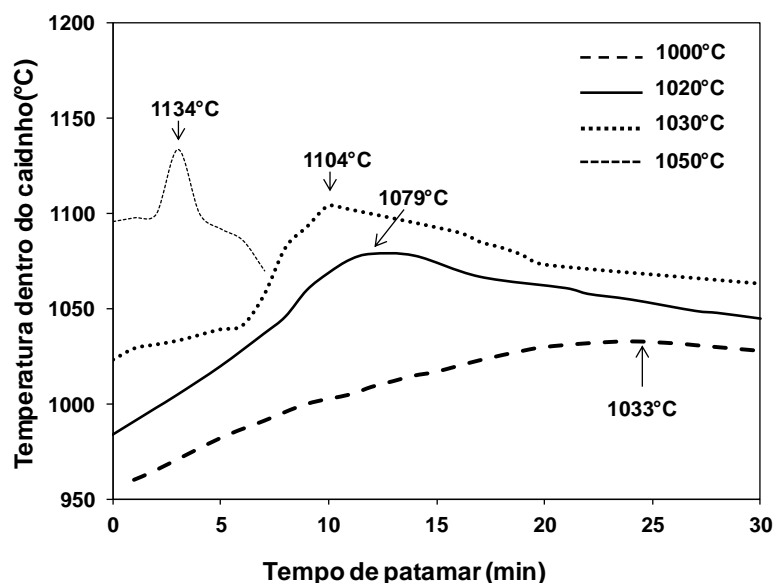
apresentou valores de área superficial muito próximos e mais homogêneos em relação à amostra 'topo'.

**Tabela 6.8. Medidas de área superficial das amostras de A-1 calcinadas à 1020°C, durante 30 minutos, com adição de 0,45 %-p.  $\text{AlF}_3$ , posicionado em diferentes camadas.**

	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	Topo	Fundo
<b>Camada 1</b>	0,9±0,1	0,9±0,1
<b>Camada 2</b>	0,9±0,1	0,9±0,1
<b>Camada 3</b>	1,3±0,1	0,9±0,1
<b>Camada 4</b>	35±0,1	0,8±0,1

Estes resultados indicam que uma melhor homogeneização do aditivo no precursor parece não ter tanta influência na eficiência da calcinação quanto a variável concentração. Quando o fluoreto é localizado numa região específica a reação ocorre rapidamente assim que a temperatura mínima para a transformação é atingida, como pode ser observado para a amostra 'topo' onde o pico exotérmico se deu rapidamente após 3 minutos de patamar à 1020°C. O fato de não haver a homogeneização leva a um aumento da concentração do fluoreto na região onde ele foi colocado, o que faz com que a transformação se processe numa temperatura inferior a que ocorreria normalmente se o fluoreto estivesse igualmente dispersado por toda a amostra. Uma vez que a reação se finaliza na primeira região, o gás Al-O-F não reagido se difunde para as outras camadas levando à uma reação em cadeia.

Foi possível observar pela Figura 6.15 um aumento significativo na temperatura da região onde a transformação ocorria (neste caso, no topo do cadinho). A fim de avaliar a influência da temperatura na transformação, os testes com termopares foram reproduzidos para a adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  homogeneizado à seco (com uma colher) no precursor A-1, sob diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados estão indicados na Figura 6.17.



**Figura 6.17. Evolução da temperatura dentro do cadinho para uma adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  (homogeneizado à seco), sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à diferentes temperaturas de patamar. O termopar foi localizado na camada do topo.**

O aumento na temperatura de patamar apresentou forte influência na velocidade e intensidade com que a transformação à alfa ocorreu. Para a calcinação à  $1000^\circ\text{C}$ , houve um aumento de apenas  $33^\circ\text{C}$  o qual não levou à conversão completa. Para  $1020$  e  $1030^\circ\text{C}$ , o pico exotérmico ocorreu em 12 e 10 minutos de patamar, respectivamente, sendo que a exotermia foi proporcional ao aumento na temperatura. Finalmente, à  $1050^\circ\text{C}$  a reação se processou rapidamente após 3 minutos de patamar, apresentando um pico exotérmico intenso com máximo de  $1134^\circ\text{C}$ . Neste contexto, para um mesmo teor de fluoreto e mesmo método de homogeneização, um aumento na temperatura implica num aumento da intensidade (e velocidade) da reação.

Considerando os resultados obtidos, pode-se afirmar que a transformação depende de dois fatores principais para que se inicie: temperatura e teor de fluoreto. Sendo que ambas variáveis podem ser consideradas inversamente proporcionais, onde um aumento no teor implica numa menor temperatura necessária e vice-versa. Assim, um ambiente de calcinação que proporcione o teor e temperatura mínimos para que a reação

ocorra se mostra mais importante do que uma melhor homogeneização, uma vez que o fluoreto atua por meio de um mecanismo gasoso.

Dessa forma, observou-se que a localização do  $\text{AlF}_3$  em determinada camada, leva a um aumento da concentração do aditivo nesta região fazendo com que a temperatura necessária para que a reação se inicie seja menor. Uma vez que a reação se processa, ocorre um aumento significativo da temperatura na camada que esta sendo transformada, ao mesmo tempo em que os gases mineralizadores ( $\text{Al-O-F}$ ) se difundem para as regiões vizinhas. O efeito da exotermicidade observado durante a transformação poderia levar a um aumento da temperatura nas camadas adjacentes de modo que a combinação da difusão do gás  $\text{Al-O-F}$  e do aumento de temperatura fará com que a transformação ocorra por meio de um efeito cascata por toda a extensão da amostra.

Por fim, os experimentos 2, 3 e 4, os quais haviam sido homogeneizados por diferentes métodos, foram calcinados sob uma temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  mantendo todas as condições utilizadas anteriormente. Todas as amostras foram então convertidas à alfa, devido ao aumento na temperatura de  $1020$  para  $1050^\circ\text{C}$ . Uma vez que as amostras eram homogeneizadas, pode-se considerar que o teor de  $\text{AlF}_3$  pontual, em qualquer região da amostra é, de fato, de  $0,45\%$ -p. Neste sentido, um aumento de  $30^\circ\text{C}$  na temperatura de patamar foi suficiente para que a combinação teor e temperatura fosse atendida e a transformação ocorresse. Já nas amostras onde a mistura não havia sido eficaz, era possível encontrar regiões de maior e menor teor de fluoreto pela amostra. Nos pontos com maior concentração do aditivo a reação se iniciava em temperatura inferiores, levando ao pico exotérmico naquela região que conseqüentemente, elevava a temperatura das regiões vizinhas onde poderia haver um menor teor de fluoreto, fazendo então com que a transformação se processasse gradualmente pelas diferentes camadas da amostra.



### 6.2.3 Bifluoreto de amônio (BFA)

#### 6.2.3.1 Avaliação das condições ótimas de adsorção

O segundo mineralizador utilizado neste estudo consistiu no bifluoreto de amônio fonte de fluoreto solúvel em água. O método de adsorção consiste de diversas etapas (como explicado no tópico 5.4.8) e buscando-se encontrar as condições ótimas, diversos experimentos foram realizados variando-se o teor de BFA, pH do meio, temperatura e tipo de água utilizada.

Avaliou-se primeiramente a influência do teor inicial de BFA na porcentagem de fluoreto adsorvido. Três experimentos foram realizados num meio aquoso de ácido acético (pH = 2,7) para teores de 0,3, 0,45 e 0,6 %-p. de bifluoreto de amônio. Os resultados estão indicados na Tabela 6.9 e representam a quantidade de fluoreto em solução (ppm) para os tempos 0, 20 e 60 minutos de lixiviação.

**Tabela 6.9. Influência do teor inicial de BFA na porcentagem de fluoreto adsorvido. Lixiviações em meio aquoso de ácido acético, pH = 2,7 e temperatura ambiente.**

Tempo de lixiviação (min)	Fluoreto em solução (ppm)		
	0,3%p. BFA	0,45%p. BFA	0,6%p. BFA
0	862	1334	1831
20	20	88	159
60	27,6	99	142
<b>Fluoreto adsorvido (%)</b>	<b>97,7</b>	<b>93,4</b>	<b>91,3</b>
<b>Fluoreto adsorvido (ppm)</b>	<b>842</b>	<b>1246</b>	<b>1672</b>

A diferença entre a concentração inicial e final fornece uma medida indireta da porcentagem de fluoreto adsorvido na superfície da alumina. Pode-se observar que a adsorção é maior para menores teores iniciais de bifluoreto (97,7% para 0,3 %-p. e 91,3% para 0,6 %-p.). Isto ocorre devido a quantidade de sítios disponíveis na superfície da alumina, os quais são responsáveis pela ligação química entre Al - F. Neste caso deve-se atentar à quantia real (ppm)

presente na superfície da alumina, pois uma maior concentração de íons flúor resultará em uma mineralização mais eficiente. Neste sentido, deve-se optar pelo teor mínimo necessário para que a mineralização ocorra em condições favoráveis (baixa temperatura e/ou tempo de calcinação). O teor de 0,45% -p. foi escolhido para ser utilizado em todos os testes pois fornece uma adsorção de aproximadamente 93% (o que resulta num valor absoluto aproximado de 1334 ppm de íons flúor) e, adicionalmente, por ser o mesmo teor de  $\text{AlF}_3$  utilizado no atual processo de calcinação da Alcoa.

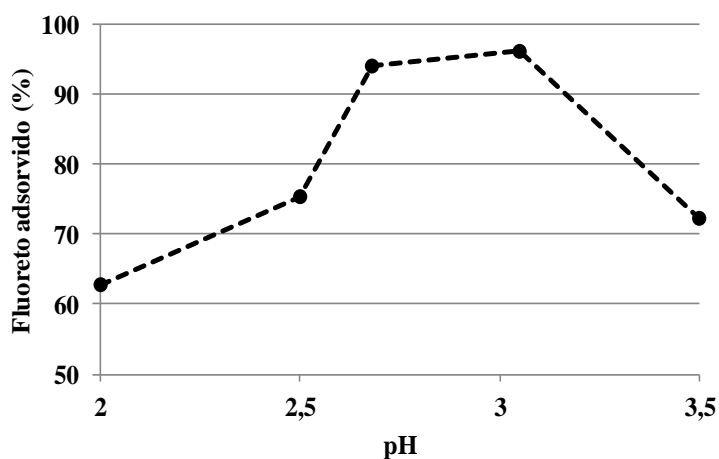
Após 60 minutos de lixiviação, nas condições apresentadas para o teste anterior, não se observou diferença no teor de flúor adsorvido. De acordo com testes anteriormente conduzidos pela Alcoa para este mineralizador, a adsorção dos íons flúor pela superfície da alumina ocorreria de maneira rápida, necessitando apenas de 1 minuto para ser completada. Portanto, um tempo mais longo de lixiviação não teria efeito sobre a eficiência da adsorção. Este é um ponto importante desta nova técnica, pois no processo em larga escala a lixiviação deverá ocorrer em - no máximo - 20 minutos, para que a eficiência de produção seja mantida.

O teor de flúor adsorvido também foi avaliado variando-se a temperatura do meio reacional. O teor inicial de BFA utilizado foi de 0,45 %-p., para um pH = 2,7 e temperaturas de 22, 50 e 80°C. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 6.10. Os valores obtidos demonstram a natureza endotérmica da reação de adsorção, sendo que um aumento na temperatura influencia significativamente no teor de íons fluoretos adsorvido, sendo possível chegar a 99% de adsorção para a temperatura de 80°C apenas com 20 minutos de lixiviação. A temperatura utilizada atualmente na etapa de lixiviação do processo da Alcoa é de 50°C, o que corresponderia a uma adsorção de 95,7%.

**Tabela 6.10. Fluoreto adsorvido em diferentes temperaturas de lixiviação, teor de 0,45%-p. BFA e pH=2,7.**

Tempo de lixiviação	Fluoreto em solução (ppm)		
	25°C	50°C	80°C
0	1334	1334	1306
20	88	58	7
<b>Fluoreto adsorvido (%)</b>	<b>93,4</b>	<b>95,7</b>	<b>99,5</b>
<b>Fluoreto adsorvido (ppm)</b>	<b>1246</b>	<b>1276</b>	<b>1299</b>

Na literatura referente a desfluoretação de águas potáveis, sabe-se que o pH apresenta grande influência no teor de fluoreto adsorvido pela superfície da alumina. O valor ótimo depende principalmente das características da alumina como área superficial e ponto isoelétrico. Valores de pH mais baixos favorecem a adsorção devido ao aumento de cargas positivas na superfície da alumina, as quais facilitam a atração pelas cargas negativas dos íons fluoreto. Desse modo, um terceiro teste foi realizado visando encontrar o ponto ótimo de adsorção para o precursor A-1 utilizado. O teor inicial de BFA foi 0,45 %-p. (temperatura ambiente) e utilizou-se ácido acético para ajuste do pH, os resultados estão indicados na Figura 6.18.



**Figura 6.18. Teor de fluoreto adsorvido (%) em função do pH, ajustado com ácido acético. Teor inicial de BFA de 0,45%-p. e temperatura ambiente.**

Nota-se que ocorre um pico de adsorção na faixa de pH de 2,7 à 3. Abaixo e acima desta faixa, a adsorção cai para valores menores que 80%. O íon acetato  $C_2H_3O_2^-$  possui um volume muito maior quando comparado aos íons fluoreto e, neste sentido, não compete pelos sítios ativos para adsorção disponíveis na superfície da alumina de transição. O valor de pH = 3 já é o atualmente utilizado na etapa de lixiviação da Alcoa para produção da alumina APC (alumina especial com baixa soda) e assim, se mostra como o valor ótimo de pH para ser utilizado durante os testes de bancada.

Na Tabela 6.11 pode-se observar o efeito dos diferentes meios aquosos na adsorção do aditivo. No processo utiliza-se água comum durante a lixiviação e todos os testes anteriores foram conduzidos em água deionizada. Desse modo, analisou-se o possível impacto da presença de íons na água comum durante a etapa de lixiviação. Os resultados de adsorção obtidos para utilização de água destilada e de torneira não diferiram significativamente, indicando que a utilização de água comum não seria um problema durante o atual processo.

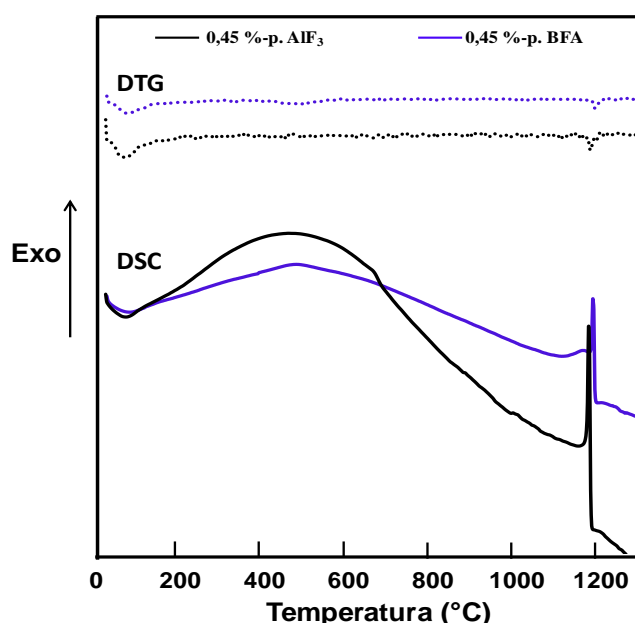
**Tabela 6.11. Teor de fluoreto adsorvido em diferentes meios aquosos, pH = 2,7, 0,45% -p. de BFA (temperatura ambiente).**

Tempo de lixiviação	Fluoreto em solução (ppm)		
	H <sub>2</sub> O destilada + HAc	H <sub>2</sub> O torneira + HAc	H <sub>2</sub> O destilada + HCl
0	1334	1306	1306
20	88	91	493
<b>Fluoreto adsorvido (%)</b>	<b>93,4</b>	<b>93,0</b>	<b>62,3</b>
<b>Fluoreto adsorvido (ppm)</b>	<b>1246</b>	<b>1215</b>	<b>813</b>

Desse modo, por meio das análises conduzidas utilizando-se o eletrodo de íon seletivo determinou-se as condições ideais para realização dos testes utilizando-se a lixiviação/adsorção do bifluoreto de amônio. O teor ótimo de BFA utilizado foi o de 0,45 %-p., pH na faixa de 2,7 à 3 e temperatura de 50°C.

### 6.2.3.2 Influência do BFA durante a calcinação

A análise DSC para uma adição de 0,45 %-p. de BFA em alumina A-1 nas condições acima citadas, estão indicadas na Figura 6.19. A curva para o mesmo teor de  $\text{AlF}_3$  foi incluída para comparação. Pode-se observar que o pico referente a transformação ocorreu em temperaturas próximas para ambos os aditivos, sendo  $1171^\circ\text{C}$  para o  $\text{AlF}_3$  e  $1182^\circ\text{C}$  para o BFA.



**Figura 6.19.** Curvas de DSC obtidas para adições de 0,45% -p. dos mineralizadores  $\text{AlF}_3$  e BFA.

Um ponto importante a ser observado é que assim como para as curvas de  $\text{AlF}_3$ , o BFA também apresentou perda de massa durante a transformação à alumina alfa. Como já citado anteriormente, esse resultado representa os vapores gerados devido à presença de fluoreto na amostra. No caso da adição de  $\text{AlF}_3$  sabemos que ocorre uma reação final onde o composto Al-O-F cristaliza como alumina liberando o fluoreto não reagido para a atmosfera. Para as adições de bifluoreto de amônio, tem-se apenas o fluoreto adsorvido na superfície da alumina. Neste sentido, também seria possível a formação do

composto AIOF que possivelmente atuaria durante a transformação à alumina alfa.

A fim de avaliar a real influência deste mineralizador na temperatura de transformação foram realizadas calcinações da alumina A-1 à 1000, 1050, 1100 e 1200°C, para uma adição de 0,45 %-p. de BFA. Os valores de área superficial para estas amostras estão indicados na Tabela 6.12, os resultados obtidos para o precursor e adições de  $\text{AlF}_3$  também foram incluídos para comparação.

**Tabela 6.12. Valores de área superficial para amostras calcinadas na presença de 0,45% -p. de  $\text{AlF}_3$  e BFA, sob diferentes temperaturas e um patamar de 30 minutos.**

T (°C)	Amostra		
	A-1	0,45% $\text{AlF}_3$	0,45% BFA
1000	53,9±2,2	53,5±2,1	49,5±2,0
1100	39,3±0,4	0,9±0,1	0,8±0,1
1200	8±0,3	0,8±0,1	0,7±0,1

Pode se observar que ambos os aditivos levaram a conversão à fase alfa para a temperatura de 1100°C. Sendo que os valores de área superficial obtidos para os diferentes mineralizadores foi similar. Esperava-se que o BFA levasse a uma mineralização mais eficiente quando em relação ao  $\text{AlF}_3$ , uma vez que o fluoreto já se encontra adsorvido na superfície da alumina. De acordo com os testes conduzidos previamente por Easley et al. [57] este aditivo poderia mineralizar a alumina de transição em temperaturas tão baixas quanto 1000°C.

A morfologia dos pós calcinados após adsorção de fluoreto foi analisada por MEV e está representada na Figura 6.20. Corroborando os resultados anteriores de área superficial e DRX observa-se a formação de cristais alfa a partir de 1100°C (Fig 37-a). É interessante notar que os cristais não apresentaram uma morfologia característica, como é o caso das aluminas mineralizadas com  $\text{AlF}_3$  que se apresentam na forma de placas hexagonais.

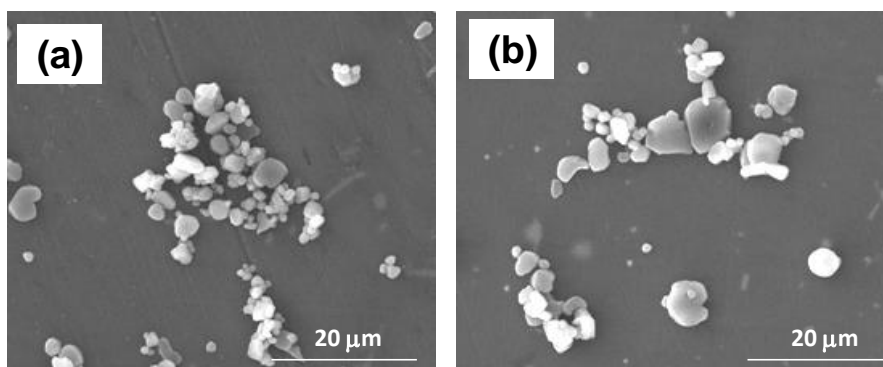


Figura 6.20. Micrografias eletrônica de varredura das amostras de A-1 calcinadas com 0,45 %-p. BFA adsorvido, utilizando lixiviação à 50°C, à 1100°C (a) e 1200°C (b).

Uma outra propriedade importante para a alumina calcinada é a presença de alumina beta em sua estrutura, a qual está relacionada ao teor inicial de sódio no precursor. Devido a etapa de lixiviação na presença de ácido acético, para a técnica de adsorção de fluoretos, observa-se a vantagem da redução do teor de sódio solúvel presente na alumina de transição. Este fato pode ser comprovado pelos difratogramas de raios X dos pós na presença de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  e de BFA, calcinados à 1100°C. Nota-se para a amostra com  $\text{AlF}_3$ , a presença de picos de alumina beta para  $2\theta = 7,8$  e  $15,6^\circ$ . Para a amostra de BFA calcinada na mesma condição esta fase está ausente, devido a redução do teor de sódio no precursor pela etapa prévia de lixiviação.

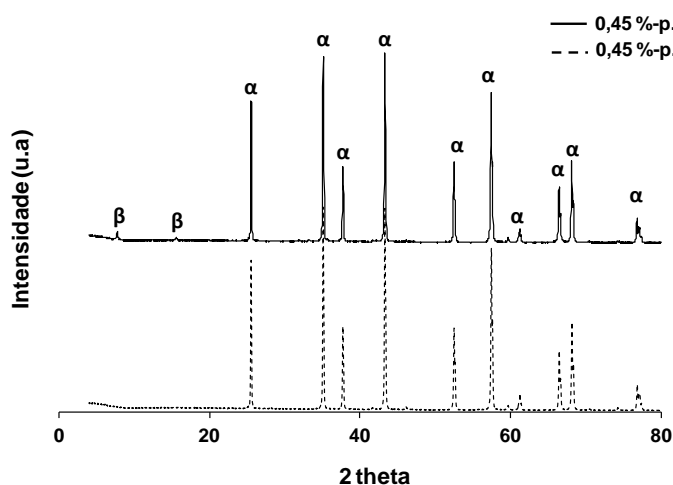


Figura 6.21. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas à 1100°C, com adição de 0,45 %-p. dos diferentes mineralizadores.

### 6.2.3.3 Mecanismo de atuação do BFA

De acordo com Easley et al [57], o aditivo bifluoreto de amônio atuaria por meio da formação de compostos Al-F-Na líquidos ou gasosos, os quais acelerariam o transporte de massa durante a transformação, como descrito no tópico 4.4.4.2.2.

Neste contexto, uma análise por DTA-TG-MS foi realizada para uma adsorção de 3% de BFA em A-1, nas mesmas condições utilizadas para os experimentos com  $\text{AlF}_3$ . Adicionalmente, compostos à base de sódio também foram monitorados como o  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaAlF}_4$  e  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

As curvas de DTA-TG bem como os fragmentos monitorados que apresentaram sinal considerável durante a faixa de temperatura analisada estão apresentadas na Figura 6.22.

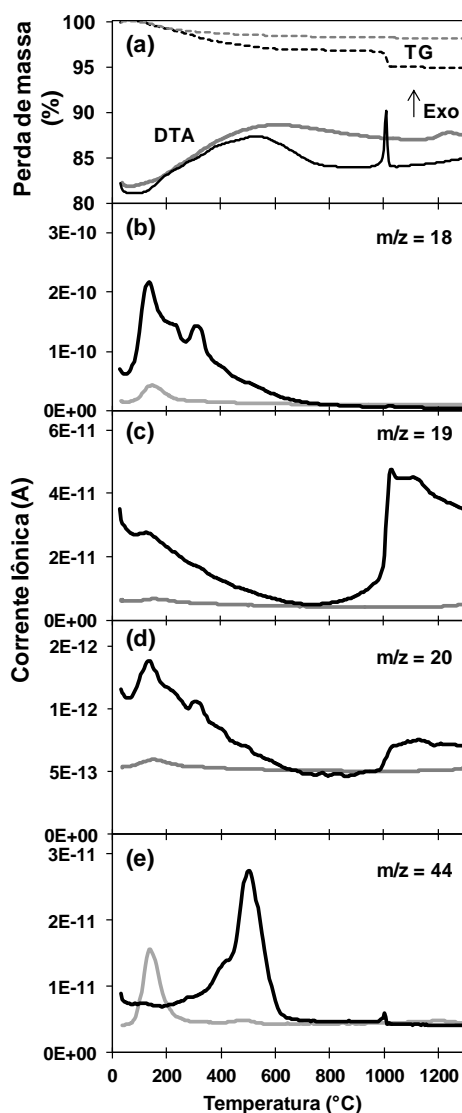
Nota-se que, assim como para a adição de 3% de  $\text{AlF}_3$  em A-1, a adsorção do BFA também implicou em uma perda de massa durante à transformação à alfa. Entretanto, o pico exotérmico antes observado à  $650^\circ\text{C}$  (também relacionado à perda de massa) não ocorreu para este aditivo.

Adicionalmente, pode-se observar uma perda de massa constante a partir de  $200^\circ\text{C}$ , quando comparada a curva de TG da A-1 pura, a qual foi caracterizada pelo fragmento  $m/z=18$ , e se estendeu até aproximadamente  $600^\circ\text{C}$  (com maior intensidade até  $400^\circ\text{C}$ ). A eliminação de água nesta faixa de temperatura (não observada para a amostra com  $\text{AlF}_3$ ) é advinda da etapa de adsorção do BFA, a qual ocorre em uma solução ácida, levando à hidratação da alumina de transição A-1 (devido à sua alta área superficial).

Na faixa de temperatura de  $400$  à  $600^\circ\text{C}$  observou-se uma emissão para o fragmento  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ). Esta é decorrente da adsorção de íon acetato na superfície da alumina de transição, provenientes da solução de ácido acético, de modo que o acetato é convertido à  $\text{CO}_2$  durante o aquecimento.

Por fim, as mesmas emissões observadas para o  $\text{AlF}_3$  foram notadas para o BFA para os fragmentos  $m/z=19$  e  $20$ , relacionado ao HF. Todos os outros fragmentos analisados referentes a presença de sódio não apresentaram nenhum sinal durante o aquecimento.





**Figura 6.22.** Curvas de DTA-TG para 0 e 3% de BFA em alumina de transição A-1. Curvas de corrente iônica para os fragmentos  $m/z = 18, 19, 20$  e  $44$ .

Portanto, os resultados indicam que o mecanismo de atuação do aditivo BFA é similar ao  $\text{AlF}_3$ , ocorrendo também por meio de uma fase gasosa, muito provavelmente baseada em  $\text{Al-O-F}$ , a qual acelera o transporte de massa. Uma vez que a alumina alfa é formada o flúor não reagido é emitido na forma de gás  $\text{HF}$ . A teoria de que o sódio participaria na formação de compostos intermediários pode ser descartada uma vez que para a adsorção do BFA é

utilizada a solução ácida, a qual diminui ainda mais o teor de sódio presente no precursor.

A melhoria da utilização do BFA em relação ao  $\text{AlF}_3$  está na eliminação da etapa de hidrólise, necessária para a formação do gás HF o qual reagiria inicialmente com a alumina de transição para formar o Al-O-F. No caso do BFA, o flúor já está em contato com a superfície facilitando a formação dos compostos aceleradores da transformação.

#### 6.2.3.4 Aumento da eficiência do BFA

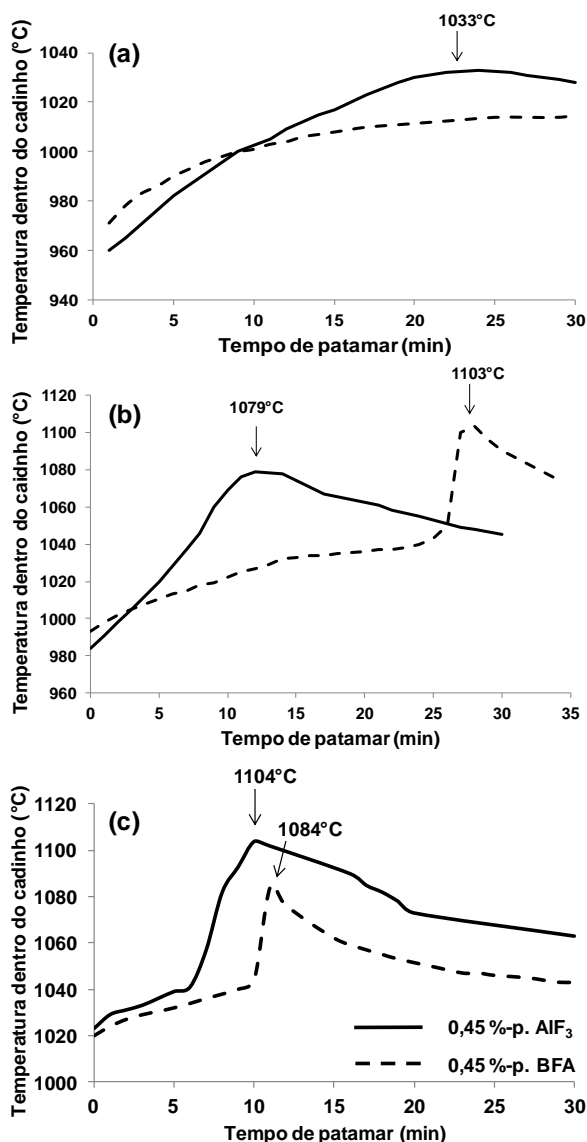
Com o intuito de aumentar a eficiência do BFA, testes adicionais com ambos os mineralizadores foram realizados em cadinhos fundos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A Figura 6.23 apresenta a evolução da temperatura para os diferentes patamares utilizados à 1000, 1020 e  $1050^\circ\text{C}$ , com adições de 0,45 %-p. de ambos os aditivos BFA e  $\text{AlF}_3$ , no precursor A-1.

Na Figura 6.23 (a) podem ser observadas as curvas dos materiais calcinados à  $1000^\circ\text{C}$ . A amostra com adição de  $\text{AlF}_3$  apresentou um pequeno aumento na temperatura dentro do cadinho após 24 minutos de permanência no patamar, atingindo um pico de  $1033^\circ\text{C}$ . Para a adição de BFA não observou-se uma variação exotérmica significativa, sendo que a temperatura do meio reacional continuou a subir até o último minuto de patamar, chegando à um máximo de  $1015^\circ\text{C}$  (após 30 minutos de reação). Os pequenos aumentos observados não são um indicativo da conversão à alfa, uma vez que o forno por si só pode subir de 8 à  $10^\circ\text{C}$ , após entrar no patamar.

Na Figura 6.23 (b e c) estão apresentadas as curvas relacionadas as calcinações à 1020 e  $1030^\circ\text{C}$ , respectivamente. Na Figura 6.23-b, após 7 minutos no patamar para o  $\text{AlF}_3$ , a temperatura começou a subir rapidamente alcançando um máximo de  $1079^\circ\text{C}$ . Para a adição de BFA a reação iniciou-se apenas após 27 minutos porém, atingiu um pico de  $1103^\circ\text{C}$ . Já para a temperatura de  $1030^\circ\text{C}$ , o pico exotérmico se mostrou mais intenso para o

$\text{AlF}_3$ , porem ambas as reações ocorreram aproximadamente no mesmo tempo (após 10 minutos no patamar).



**Figura 6.23** Evolução da temperatura durante o tempo de patamar de (a) 1000°C, (b) 1020°C e (c) 1030°C, para uma adição de 0,45 %-p. dos diferentes mineralizadores, na alumina A-1.

É importante salientar que os termopares indicam a temperatura da primeira camada do cadinho (topo). Entretanto, para outros testes realizados, quando o termopar era movimentado para outras regiões havia uma diferença discrepante nas temperaturas observadas para o  $\text{AlF}_3$ . No caso deste aditivo a

reação se processava em diferentes tempos, para diferentes regiões, isso porque a homogeneização utilizada foi o método à seco (com uma colher).. Neste caso, o teor de fluoreto era diferente em diferentes regiões, o que explica a diferença nas temperaturas marcadas pelo termopar. Já para o BFA, a temperatura em diferentes camadas se apresentou sempre muito uniforme, independente do tempo ou temperatura utilizada, esta diferença pode ser relacionada à distribuição homogênea dos íons fluoreto em toda a extensão da amostra.

#### 6.2.3.4.1 Formação de pedras durante a calcinação

As aluminas calcinadas nestas condições apresentaram diferentes propriedades físicas para os aditivos distintos. A alumina na presença de  $\text{AlF}_3$  apresentou regiões onde ocorreu a formação de 'pedras' que necessitavam de considerável pressão para serem quebradas. Por outro lado, as amostras de BFA eram mais homogêneas e, quando existia a presença de pedras, estas eram facilmente desfeitas ao serem levemente pressionadas. A Figura 6.24 mostra uma pedra formada a partir da adição de  $\text{AlF}_3$  em A-1.



**Figura 6.24. Foto de uma pedra formada após a calcinação da alumina A-1 na presença de  $\text{AlF}_3$ .**

A formação destas pedras é um tema importante no que diz respeito à produção em larga escala. No processo da Alcoa podem ocorrer situações quando a alumina de transição, convertida à alfa, sofre um rápido decréscimo

na área superficial levando as partículas a se aglomerarem em grandes 'pedras' de alumina. Este evento é chamado de 'empacotamento do leito', pois pode acarretar em um entupimento da válvula de saída da alumina e implicar em problemas sérios de segurança para os operários.

Considerando-se este aspecto, os resultados observados para as calcinações de BFA em relação ao  $\text{AlF}_3$ , mostram que esse problema poderia ser evitado com a utilização do fluoreto solúvel. Este fato pode estar relacionado a maior homogeneidade na distribuição do fluoreto solúvel em relação ao  $\text{AlF}_3$ , o qual é adicionado por uma simples mistura a seco. Este método de adição, similar ao que ocorre no processo da Alcoa, leva a formação de regiões onde o fluoreto está mais concentrado, favorecendo a formação das pedras de alumina.

#### 6.2.3.4.2 Propriedades físicas e morfológicas das aluminas

As amostras calcinadas à 1000, 1020, 1030 e 1050°C, nas condições descritas anteriormente foram analisadas para suas propriedades físicas. Os valores obtidos de área superficial estão apresentados na Tabela 6.13. Devido a profundidade do cadinho utilizado as amostras foram divididas por camadas, sendo a 1ª e 2ª as superficiais e, a 3ª e 4ª camadas as mais profundas.

**Tabela 6.13. Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) das amostras de alumina de transição A-1, por 30 minutos, calcinadas na presença de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  ou BFA, sob diferentes temperaturas.**

Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )								
Camadas	$\text{AlF}_3$				BFA			
	1000	1020	1030	1050	1000	1020	1030	1050
1ª	0,7±0,1	0,9±0,1	1,0±0,1	0,9±0,1	54,5±0,6	1±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1
2ª	0,9±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	52,5±0,4	0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
3ª	32,2±0,1	1,2±0,2	1,0±0,1	0,9±0,1	52,0±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
4ª	54,6±0,6	22±1,5	0,9±0,1	1,0±0,1	51,6±1,3	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1

Os resultados de área superficial corroboram as temperaturas medidas durante a calcinação das amostras. Pode-se observar que para a amostra de  $\text{AlF}_3$  calcinada à  $1000^\circ\text{C}$ , as camadas superficiais (1ª e 2ª) foram convertidas à alfa, enquanto as camadas do fundo do cadinho (representadas pela 3ª e 4ª) apresentaram uma alta área superficial ainda relativa a presença de alumina de transição.

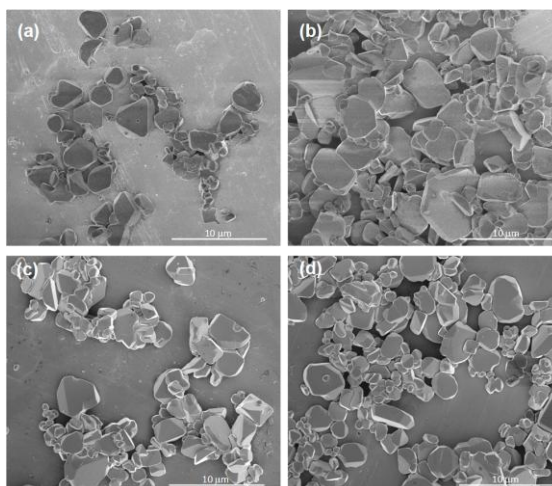
A conversão apenas das primeiras camadas ocorre devido a pobre homogeneização realizada, a qual concentra o fluoreto nas regiões superiores da amostra. No caso do BFA, à  $1000^\circ\text{C}$ , nenhuma conversão ocorreu sendo indicada pela alta área superficial. Com o aumento da temperatura para  $1020^\circ\text{C}$  toda as camadas de BFA apresentaram uma redução na área superficial para valores  $< 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nota-se que os valores obtidos para as amostras de BFA são mais homogêneos em relação à adição de  $\text{AlF}_3$ , para a mesma temperatura. Entretanto, com o aumento da temperatura para  $1030$  e  $1050^\circ\text{C}$ , o resultado obtido para os dois aditivos se torna muito similar e o efeito da homogeneização já não se mostra tão influente.

O tamanho dos cristais primários das amostras calcinadas à  $1030^\circ\text{C}$  (temperatura em que ambos os aditivos foram convertidos à alfa) foram analisados por MALVERN e estão descritos na Tabela 6.14. O valor indicado pelo  $D_{50}$  foi muito similar para ambos os mineralizadores.

**Tabela 6.14. Valores de  $D_{50}$  obtidos para as amostras calcinadas na presença de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$  ou BFA em A-1, calcinadas à  $1030^\circ\text{C}$ , por 30 minutos.**

Tamanho cristal primário - $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )		
	$\text{AlF}_3$	BFA
1030°C		
Camada 1	3,6	3,4
Camada 4	3,7	3,7

A Figura 6.25 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para 0,45 %-p. dos diferentes aditivos em A-1 calcinados à  $1030^\circ\text{C}$ .

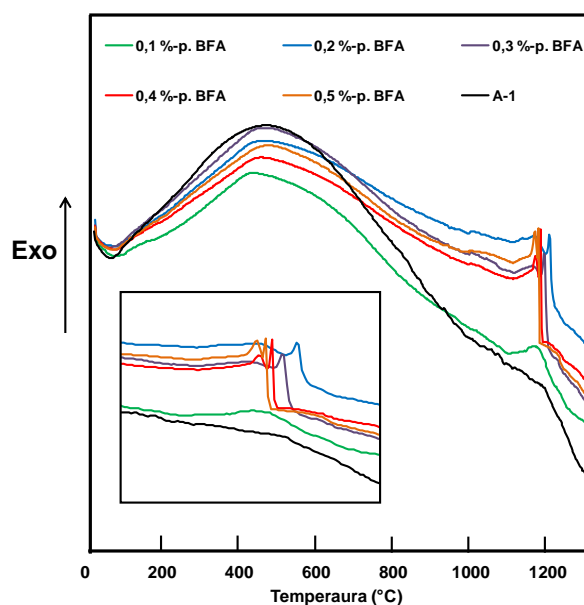


**Figura 6.25. MEV para adições de 0,45 % de  $\text{AlF}_3$  (a) 1ª, (b) 2ª camada e BFA (c) 1ª e (d) 2ª camada, em A-1. Os materiais foram calcinados à  $1030^\circ\text{C}$  por 30 minutos, à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

A morfologia diferiu da observada anteriormente para o  $\text{AlF}_3$  calcinado sob a utilização da menor taxa de aquecimento (placas hexagonais), sendo que os cristais apresentaram uma morfologia pouco uniforme. O mesmo pôde ser visualizado para os cristais obtidos na presença do aditivo BFA.

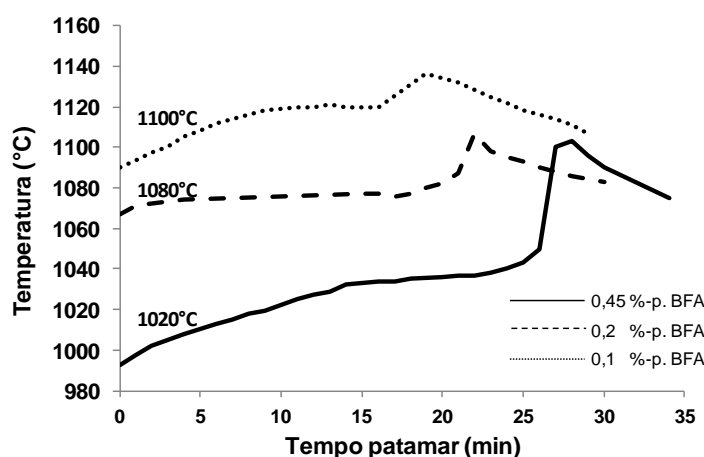
#### **6.2.3.4.3 Avaliação de menores teores de BFA**

Com o aumento da eficiência do BFA nas condições utilizadas avaliou-se a possibilidade da redução do teor deste aditivo e a influência desta mudança na temperatura de conversão à alfa. Inicialmente, uma análise por DSC foi realizada para menores teores de BFA (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 %-p.) e as respectivas curvas estão apresentadas na Figura 6.26. Nota-se que ocorreu um ligeiro aumento na temperatura de conversão à alfa com a redução do teor. Deste modo o teor de 0,2 e 0,1 %-p. BFA foram utilizados para um teste de calcinação na mufla.



**Figura 6.26.** Curvas de DSC obtidas para adições de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5% BFA em A-1. Taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 25 à  $1300^{\circ}\text{C}$ .

As amostras com 0,2 e 0,1 %-p. de BFA foram calcinadas em diferentes faixas de temperatura para que fosse possível identificar a condição em que a conversão à alfa ocorreria. Na Figura 6.27 podem ser visualizados os picos exotérmicos para cada experimento, acompanhados com um termopar. O teor de 0,45 %-p. foi incluído para comparação.



**Figura 6.27.** Evolução da temperatura dentro do cadinho reacional para adições de 0,45; 0,2 e 0,1 %-p. de BFA em A-1. As amostras foram calcinadas à 1020, 1080 e  $1100^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, sob uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Os picos exotérmicos apresentaram uma menor intensidade devido a redução do teor de BFA adicionado. Entretanto, as temperaturas utilizadas de 1080 e 1100°C, para 0,2 e 0,1 %-p. de BFA, respectivamente, foram suficientes para conversão total à fase alfa. Um menor teor do mineralizador traz importantes vantagens para o processo no que diz respeito a uma menor emissão de fluoreto para o ambiente e no caso do BFA, também menor geração de gás amônia após a etapa de lixiviação.

Neste sentido, os dois teores foram comparados ao  $\text{AlF}_3$ , os valores de área superficial, tamanho de cristal primário e a morfologia estão apresentados na Tabela 6.15, Tabela 6.16 e Figura 6.28, respectivamente.

**Tabela 6.15. Valores de área superficial das amostras calcinadas na presença de 0,2 %-p. de  $\text{AlF}_3$  ou BFA em A-1, à 1080°C sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , por 30 minutos.**

Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
	$\text{AlF}_3$	BFA
<b>0,2% 1080°C</b>		
Camada 1	0,86±0,1	0,96±0,2
Camada 2	0,89±0,3	0,94±0,2
Camada 3	0,99±0,1	0,94±0,4
Camada 4	0,99±0,1	0,96±0,1
<b>0,1% 1100°C</b>		
Camada 1	0,84±0,1	0,94±0,2
Camada 2	0,91±0,3	0,96±0,2
Camada 3	0,97±0,1	0,92±0,4
Camada 4	0,98±0,1	0,94±0,1

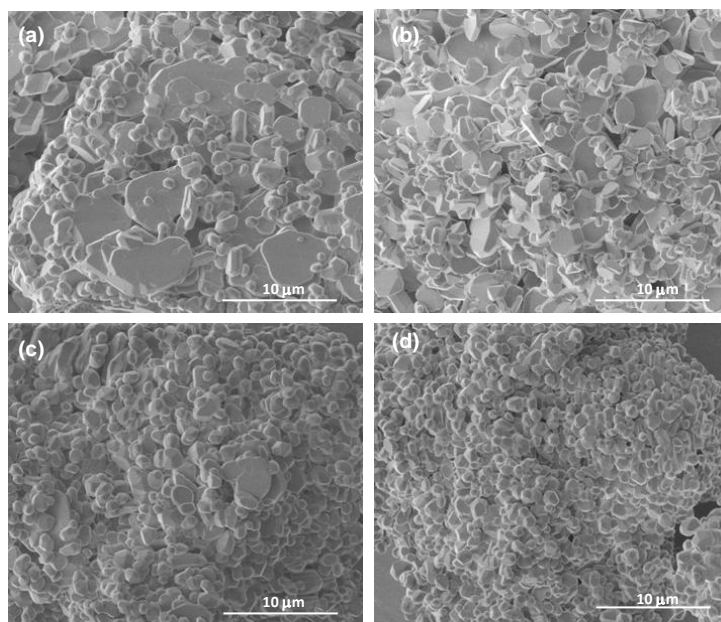


Figura 6.28. MEV de 0,1 %-p. à 1100°C de (a) AIF<sub>3</sub> e (c) BFA e 0,2 %-p. à 1080°C de (b) AIF<sub>3</sub> e (d) BFA.

Tabela 6.16. Valores de tamanho de cristal primário (representado pelo valor de D<sub>50</sub>) das amostras calcinadas na presença de 0,2 %-p. de AIF<sub>3</sub> ou BFA em A-1, à 1080°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, por 30 minutos.

Tamanho cristal primário - D <sub>50</sub> (μm)	
AIF <sub>3</sub>	BFA
<b>0,1% 1100°C</b>	
1,3±0,6	0,9±0,3
<b>0,2% 1080°C</b>	
1,4±0,5	1,0±0,3

Nota-se que os materiais calcinados com menor teor de aditivo apresentaram cristais primários menores (da ordem de 1 à 1,5 μm), apesar da maior temperatura utilizada. Adicionalmente, um valor de área superficial menor que 1 m<sup>2</sup>/g foi obtido para todas as amostras. Esse fato corrobora com os resultados anteriores que demonstraram que uma grande quantidade de fluoreto tem forte influência no crescimento do cristal. Ambos os aditivos apresentaram propriedades semelhantes nas condições utilizadas.

### 6.2.3.5 Análise da viabilidade da utilização do BFA

Os resultados obtidos para a avaliação do atual  $\text{AlF}_3$  utilizado na Alcoa demonstraram que o mecanismo de atuação deste aditivo ocorre por meio da reação de um composto gasoso que atua em altas temperaturas. Este gás, possivelmente HF, reage com a superfície ativa da alumina de transição formando um composto gasoso baseado em Al-O-F, o qual é responsável pela cristalização de alumina alfa através de uma reação exotérmica.

O vaso de retenção que compõe o calcinador de leite fluidizado na Alcoa conta com um sistema de exaustão responsável por eliminar os gases provenientes da queima. Devido a esse sistema aos finos gerados durante a calcinação são carregados até ciclones responsáveis pela sua classificação granulométrica e, juntamente dos finos, os gases gerados no HV são eliminados através da chaminé. Desse modo, considerando que apenas parte do  $\text{AlF}_3$  adicionado será transformada em gás mineralizador e que, devido ao sistema de exaustão, considerável parte destes gases poderá ser emitida para a atmosfera, é possível concluir que o teor de fluoreto disponível para reagir será muito inferior ao adicionado de fato. Isto explica a baixa eficiência deste mineralizador, a qual permite a conversão à alfa apenas na temperatura mínima de 1250°C.

Por meio dos experimentos realizados para as adições de  $\text{AlF}_3$  no decorrer deste trabalho, demonstrou-se que mais importante do que uma homogeneização eficiente entre precursor e aditivo é o confinamento dos gases em um ambiente que mantenha fluoreto e a alumina por um tempo de contato suficiente até que a temperatura mínima para iniciar a reação seja atingida. Uma vez que a reação se inicie ela se 'auto-alimenta' devido ao aumento de temperatura do meio (proveniente da reação exotérmica) e da eliminação de fluoreto após a conversão que fica disponível para continuar reagindo com o precursor. Este fato é observado no processo da Alcoa, pois existe um tempo de transição até que todas as variáveis necessárias sejam atingidas (teor de fluoreto e temperatura mínima), uma vez que a conversão se inicia (sendo indicada por um ligeiro aumento na temperatura do HV) ela pode

continuar eficientemente por várias horas com apenas pequenas adições de  $\text{AlF}_3$  por hora.

Neste contexto, conclui-se que a baixa eficiência de mineralização obtida na Alcoa é decorrente de limitações intrínsecas do projeto de equipamentos utilizados e não do  $\text{AlF}_3$  utilizado. O fluoreto é adicionado no processo diretamente no HV, onde primeiramente irá se hidrolizar (na presença de vapor d'água) e liberará o gás mineralizador (HF e AIOF) até que este entre em contato com a alumina de transição adicionada. A alumina, antes de entrar no HV, passa rapidamente pelo forno (o qual opera numa temperatura ligeiramente superior que os  $1250^\circ\text{C}$  do HV) sofrendo uma prévia calcinação que poderia reduzir a reatividade de sua superfície. Desse modo, o próprio processo insere limitações no que diz respeito a criar um ambiente rico em fluoreto que esteja em contato com a superfície da alumina por um tempo mínimo para que o início da reação seja atingido.

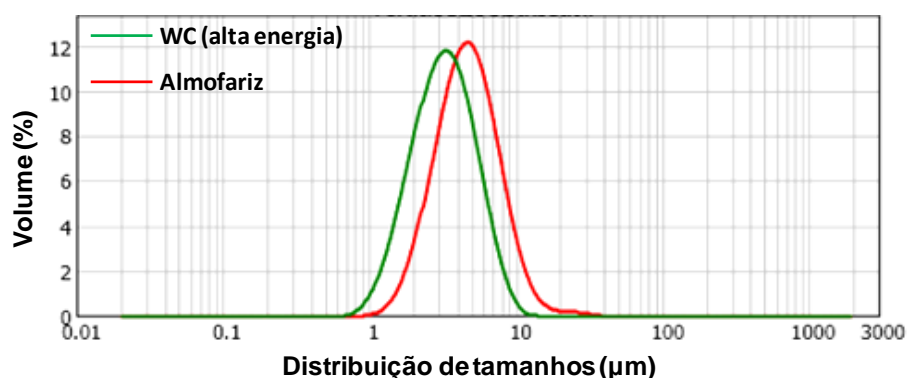
O método de adsorção de fluoreto (BFA) se mostrou eficaz e, nas condições utilizadas em laboratório, apresentou resultados muito similares aos obtidos para as adições de  $\text{AlF}_3$ . Diferentemente do leito fluidizado, no laboratório as calcinações foram realizadas em forno estático e sem a presença do sistema de exaustão que retiraria os gases mineralizadores do ambiente reacional. Dessa forma, a eficiência obtida para o  $\text{AlF}_3$  foi muito superior a obtida em larga escala. Entretanto, a metodologia de adsorção poderia trazer importantes melhorias para o atual processo da Alcoa uma vez que coloca em contato os elementos necessários para a formação do composto AIOF, responsável por acelerar a conversão à alumina alfa. Ainda nesta nova técnica, a alumina de transição entraria no forno já na presença do aditivo, diferentemente da atual metodologia, o que poderia reduzir o problema da perda dos gases para atmosfera devido ao sistema de ventilação.

A partir dos experimentos relatados neste tópico conclui-se que a realização de um teste em escala piloto é viável no que diz respeito a um possível aumento na eficiência de mineralização e a manutenção das propriedades obtidas para a alumina calcinada quando na presença de  $\text{AlF}_3$ .

#### 6.2.4 Moabilidade

Os testes de moabilidade tinham como objetivo comparar a friabilidade das aluminas calcinadas na presença dos diferentes aditivos. Esta é uma propriedade importante no processo em larga escala, pois acaba se mostrando um dos gargalos da produção das aluminas moídas, A-2G.

O tempo 0 caracterizado pela amostra pura, sem moagem, foi realizado a partir de uma simples desagregação dos pós utilizando-se um almofariz e pistilo. Este preparo inicial foi necessário pois a amostra na condição original se apresenta com muitos agregados e ao ser colocada em água e dispersante, acaba sedimentando, o que prejudica as medidas de distribuição de tamanho de partículas utilizadas no equipamento MALVERN. Uma primeira análise dos pós indicou que apenas com simples desagregação em almofariz era possível obter um perfil de distribuição granulométrica muito similar ao obtido pelos pós moídos no carbeto de tungstênio (alta energia), ou seja, próximo aos valores de cristal primário. A Figura 6.29 apresenta os perfis obtidos para a amostra de 1 %-p.  $\text{AlF}_3$  em A-1, calcinada à  $1100^\circ\text{C}$ , quando moída no moinho de WC ou desagregada no almofariz.



**Figura 6.29. Distribuição de tamanhos de partículas obtidos na análise por MALVERN para a amostra de 1 %-p.  $\text{AlF}_3$  em A-1, calcinada à  $1100^\circ\text{C}$ , moído no moinho de WC e no almofariz.**

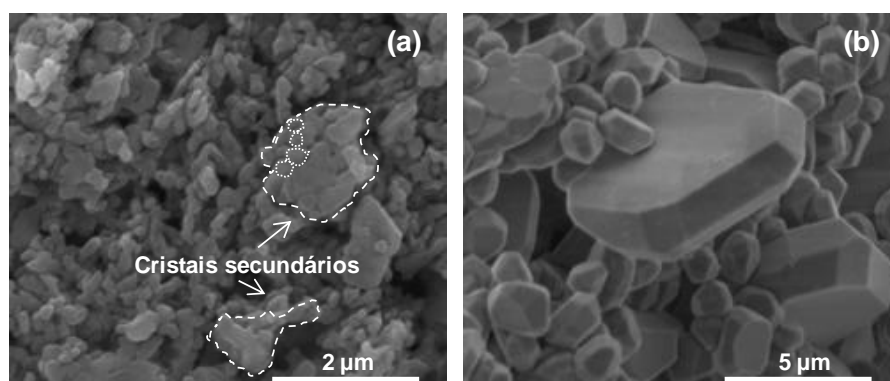
Os perfis de distribuição se mostraram muito similares (o mesmo ocorreu para outras amostras, não apresentadas aqui) e, um aumento no tempo de

desagregação no almofariz levava ao mesmo perfil obtido para a moagem de alta energia.

A boa moabilidade dos materiais calcinados na presença de mineralizador se deu devido ao crescimento do cristal. Nas temperaturas em que os materiais foram calcinados não ocorre sinterização entre as partículas e, portanto, os aglomerados são unidos apenas por forças de Van der Waals entre os grãos. O crescimento dos cristais devido a presença de fluoreto faz com que a força que os une não seja tão efetiva, de modo que podem ser facilmente separados obtendo-se as partículas individuais (cristal primário).

As amostras calcinadas na sua forma pura (A-1 ou hidróxido) apresentam cristais muito pequenos, da ordem de (0,4 à 1  $\mu\text{m}$ ), os quais são gerados através do mecanismo topotático, onde os novos grãos de alumina alfa nucleiam e crescem sobre a estrutura inicial da alumina de transição. Neste sentido, o aglomerado principal é formado pela união de cristais secundários da ordem de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , que por sua vez são formados por pequenos cristais primários. A moagem de alta energia é capaz de separar apenas o aglomerado principal em cristais secundários. Os primários são dificilmente separados pois a força que os une será mais eficaz devido ao menor tamanho dos grãos.

A Figura 6.30 exemplifica a diferença nos cristais gerados pelos dois diferentes mecanismos, onde em (a) é possível observar a presença dos cristais secundários e primários e em (b) pode-se observar os cristais maiores e individualizados formados na presença do fluoreto.



**Figura 6.30.** MEV de A-1 calcinada à 1200°C (a) sem aditivo e (b) com adição de 0,45 %-p. de  $\text{AlF}_3$ .

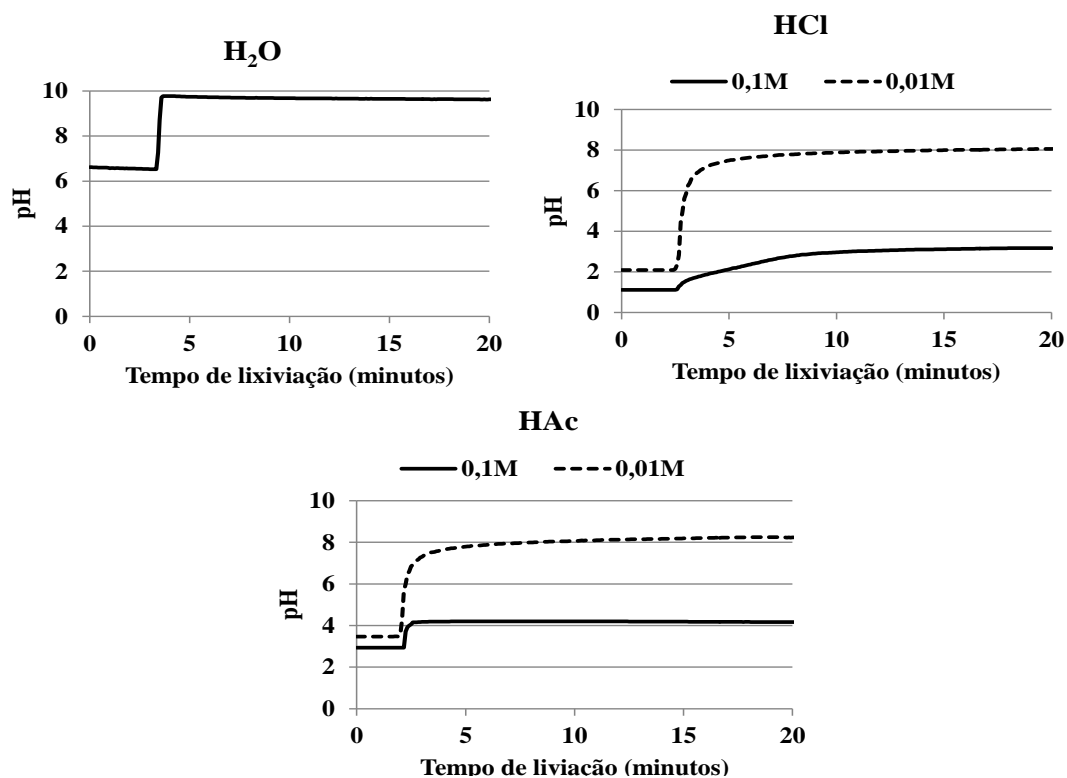
Neste contexto, a moabilidade das amostras calcinadas na presença de mineralizador (fluoreto ou bifluoreto) será melhor quando comparada ao material precursor na sua forma pura.

## 6.2.5 Redução do teor de sódio

### 6.2.5.1 Lixiviação ácida

Para reduzir a concentração de sódio nas aluminas de transição testes de lixiviação foram realizados na presença de ácido acético e ácido clorídrico, nas concentrações de 0,01 e 0,1M. Uma lixiviação em água foi realizada para comparação.

A mudança no pH durante esta etapa foi acompanhada por um pHmêtro e está indicada na Figura 6.31.



**Figura 6.31. Mudança de pH durante a etapa de lixiviação da alumina A-1 em água, ácido clorídrico e ácido acético, durante 20 minutos.**

O aumento no pH indica o momento onde a alumina A-1 foi adicionada às soluções. Nota-se que em todas as situações o pH torna-se básico devido a dissolução de íons  $\text{OH}^-$  da superfície da alumina para o meio. Quando a lixiviação ocorreu na presença dos ácidos a variação de pH foi mais acentuada para as soluções mais diluídas, enquanto para as soluções mais concentradas o pH variou para no máximo 3 ou 4 em ácido clorídrico e acético, respectivamente.

Os resultados obtidos para o teor de sódio por meio da análise de fluorescência, após a calcinação à  $1250^\circ\text{C}$  das aluminas lixivadas é apresentado na Tabela 6.17. Adicionalmente, analisou-se o teor de sódio na solução de lixiviação, o qual foi medido por ICP.

**Tabela 6.17. Concentração de sódio do filtrado e das aluminas A-1 calcinadas à  $1250^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos, para lixiviação em água, HCl e Hac.**

	H <sub>2</sub> O	HCl		HAc	
		0,01M	0,1M	0,01M	0,1M
<b>Filtrado (mg/L)</b>	12	24,7	47,8	24,1	48,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1250°C (%)</b>	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1

Nota-se que não houve diferença significativa para a utilização das diferentes fontes de ácido. A concentração foi o principal fator para a redução do teor de sódio solúvel da alumina de transição. Isto ocorre pois ambos os ácidos irão lixiviar a mesma quantidade de íons  $\text{Na}^+$ , devido a mesma quantidade em mols de contra-íons como indicado pelas reações (6.3) e (6.4):





Neste contexto, pode-se concluir que a eficiência da etapa de lixiviação estará relacionada à concentração dos ácidos utilizados. Desse modo, a troca do ácido clorídrico pelo ácido acético no processo de produção da alumina através do BFA, não afetaria a redução do teor de sódio, desde que se mantenha concentrações iguais para as diferentes fontes de ácido utilizado.

#### 6.2.5.2 Mineralizador $\text{NH}_4\text{Cl}$

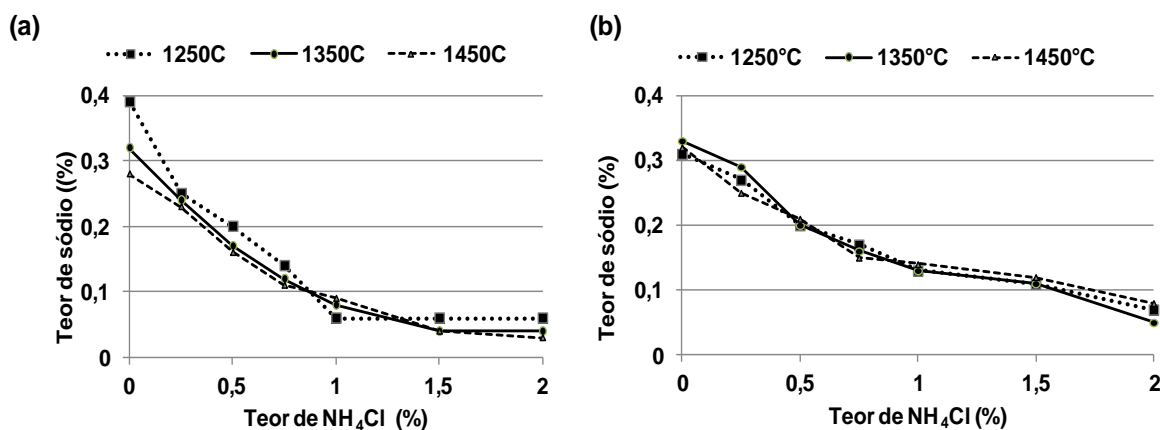
Numa segunda etapa do estudo da redução do sódio, utilizou-se um mineralizador à base de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durante a etapa de calcinação, a qual foi realizada em diferentes temperaturas (1250, 1350 e 1450°C) durante 30 minutos, para a A-1 e hidrato.

Os resultados obtidos do teor de sódio, após a calcinação, estão apresentados na Tabela 6.18 (erro de aproximadamente 10% para as análises de XRF).

**Tabela 6.18. Teor de sódio (%) para as aluminas calcindas na presença de diferentes teores de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , para as temperaturas de 1250, 1350 e 1450°C, por 30 minutos.**

$\text{NH}_4\text{Cl}$ (%)	Precusores					
	A-1			Hidrato		
	1250°C	1350°C	1450°C	1250°C	1350°C	1450°C
0	0,39	0,32	0,28	0,31	0,33	0,32
0,25	0,25	0,24	0,23	0,27	0,29	0,25
0,5	0,2	0,17	0,16	0,20	0,20	0,21
0,75	0,14	0,12	0,11	0,17	0,16	0,15
1	0,06	0,08	0,09	0,13	0,13	0,14
1,5	0,06	0,04	0,04	0,11	0,11	0,12
2	0,06	0,04	0,03	0,07	0,05	0,08

Os mesmos dados estão representados graficamente na Figura 6.32.



**Figura 6.32. Redução do teor de sódio para diferentes adições de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em (a) A-1 e (b) hidrato, calcinados sob diferentes temperaturas durante 30 minutos.**

Observa-se para ambos os precursores que o aumento na temperatura não influenciou significativamente a redução do teor de sódio, de maneira que os valores obtidos - dentro do erro de 10% - são similares nas faixas de temperatura utilizadas. Entretanto, o aumento no teor de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  demonstrou clara influência para redução de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Para a alumina de transição, as adições de 1; 1,5 e 2% do aditivo apresentaram resultados semelhantes para o teor de sódio. Para o hidrato, a adição de 2% teve maior influência reduzindo o sódio de aproximadamente 0,3% à valores menores do que 0,1%.

O  $\text{NH}_4\text{Cl}$  é um sólido que pode ser facilmente adicionado aos precursores e não precisa de uma mistura homogênea, uma vez que sublima na temperatura de 338°C. Não existem muitas informações na literatura relacionadas a utilização deste aditivo para a eliminação de  $\text{Na}_2\text{O}$  de aluminas, entretanto seu mecanismo de atuação deve ocorrer pela combinação do gás cloro com o sódio da estrutura das aluminas. Os compostos gasosos devem ser eliminados nas temperaturas de calcinação utilizadas, fato demonstrado pelos resultados anteriores.

A utilização deste aditivo se mostra de grande praticidade e facilidade em relação a etapa de lixiviação, a qual necessita de grande quantidade de água e tempos adicionais de lixiviação e secagem da alumina. Adicionalmente,

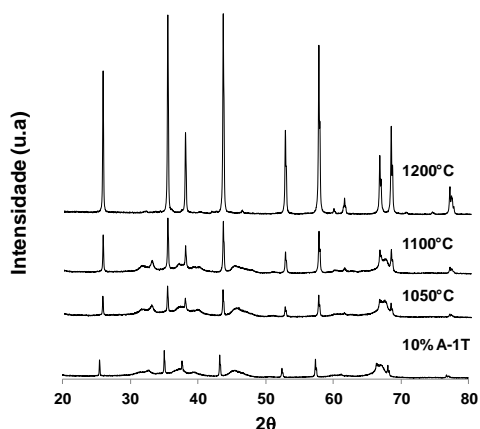
o pH e concentração devem ser sempre controlados para que a eficiência desta etapa seja condizente com as propriedades que se deseja obter. Por outro lado, a utilização do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  levará a eliminação de gases tóxicos e corrosivos como é o caso do cloro, além do odor extremamente irritante do gás amônio.

Uma vez que o mecanismo será efetuado por meio de compostos gasosos, faz-se necessário que o ambiente de calcinação seja fechado para que se tenha uma boa eficiência de remoção do sódio. Neste sentido, este aditivo não seria adequado para o processo da Alcoa, devido as mesmas limitações encontradas para utilização do fluoreto.

### 6.3 Sementes

#### 6.3.1 Utilização da A-1T 0020 como semente

As amostras de A-1 contendo 10% de semente (A-1T) foram calcinadas em diferentes temperaturas e seus difratogramas de raios X são apresentados na Figura 6.33. Com o efeito semente, esperava-se que a completa calcinação à fase alfa fosse alcançada em menores faixas de temperatura em relação a alumina de transição pura (a qual é totalmente transformada à  $1200^\circ\text{C}$ ). Entretanto, foi observado pelos padrões de DRX que a conversão só foi obtida à  $1200^\circ\text{C}$ , mesma temperatura do precursor puro.



**Figura 6.33. Difratogramas de raios X das amostras de A-1 com adição de 10% de semente A-1T, calcinadas em diferentes temperaturas.**

Para confirmar os resultados obtidos, análises de área superficial dos pós calcinados foram realizadas. Os resultados do precursor e das misturas com sementes são apresentados na Tabela 6.19. Uma variação negativa na área superficial das amostras calcinadas na presença de semente em relação às amostras do precursor (A.S Semente - A.S A-1) era esperada, uma vez que um maior teor de fase alfa implica em menores valores de área superficial. Entretanto, a variação calculada foi insignificante e não foi considerada como um efeito semente.

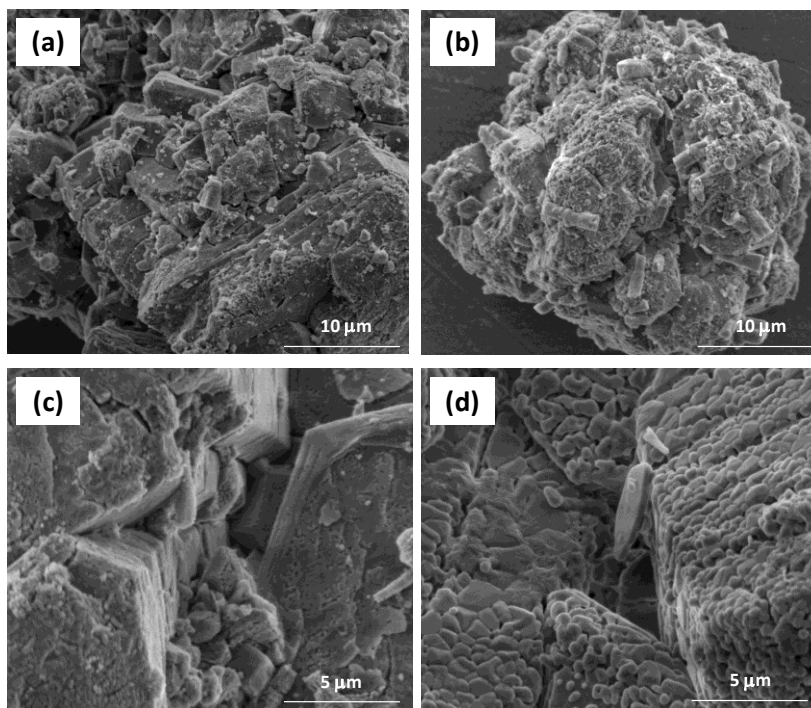
**Tabela 6.19. Valores de área superficial e teor de fase alfa para as amostras calcinadas do precursor e adições de 10% de semente (A-1T). A variação de área superficial foi incluída para comparação.**

	Área Superficial		
	A-1	10% A-1T	$\Delta$ A. S.
<b>Não Calcinada</b>	64,9	58,6	-6,3
<b>1050 °C</b>	53,9	47,9	-6
<b>1100 °C</b>	39,3	36,8	-2,5
<b>1200 °C</b>	8,0	8,5	0,5
<b>1300 °C</b>	1,3	2,8	1,5

A análise da literatura, referente a esta metodologia, indica que para as sementes utilizadas sejam efetivas é necessário o contato uniforme entre precursor e este aditivo durante a calcinação [24]. Deste modo, o tamanho das partículas ideal, para que o efeito seja eficazmente observado, deve ser da ordem de nanômetros. De acordo com as informações da Tabela 5.3, as partículas de A-1T adicionadas eram muito grosseiras apresentando um  $D_{50}$  da ordem de 86  $\mu\text{m}$ . Este fato aliado ao modo de preparo das amostras poderia explicar a ausência do efeito semente esperado.

Na Figura 6.34 estão indicadas as micrografias referentes à mistura com adição de 10% de A-1T 0020, calcinada em diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura nota-se o desenvolvimento de aglomerados na forma de blocos hexagonais com camadas superpostas. A partir de 1200°C observa-

se o início da formação de pequenos cristais na superfície destes aglomerados, enquanto que à 1300°C é possível notar que tais aglomerados são compostos por estes pequenos cristais, indicando a formação de alumina alfa.



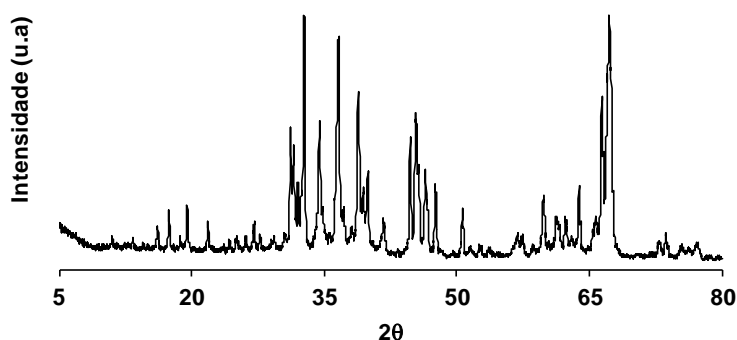
**Figura 6.34. MEV das misturas com adição de 10% de A-1T 0020 em A-1, calcinada à 1050°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) e 1300°C (d), por 30 minutos.**

### 6.3.2 Avaliação do efeito semente com o uso de micro-aluminas

Com o intuito de avaliar o efeito do tamanho das partículas adicionadas, novos experimentos foram conduzidos utilizando-se sementes de micro-alumina da empresa Elkem. A caracterização das partículas de micro-alumina quanto a área superficial e distribuição do tamanho de partícula está descrita na Tabela 5.4. Nota-se que em relação as sementes utilizadas anteriormente de A-1T, esta alumina apresenta partículas muito menores. Desse modo, esperava-se que o contato entre semente e precursor pudesse ser mais efetivo.

O difratograma desta semente, apresentado na Figura 6.35, é de difícil interpretação pois apresenta muitas bandas e picos que não podem ser

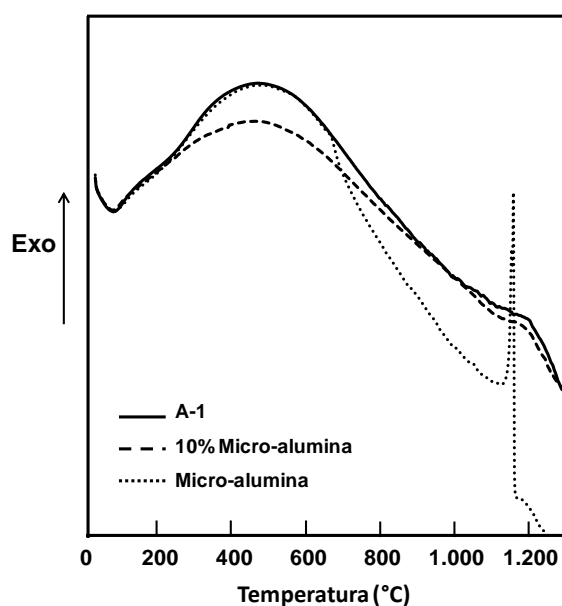
identificados, devido à presença de muitas fases de transição, sendo a principal a fase delta (de acordo com o fornecedor). Adicionalmente, nenhum pico referente à fase alfa pôde ser correlacionado no difratograma obtido. Neste contexto, observa-se que apesar desta alumina apresentar um tamanho de partícula propício a melhor homogeneização com o precursor, ela não apresenta a fase isoestrutural à qual se deseja obter (fase alfa), portanto, não sendo de fato uma semente.



**Figura 6.35. Difratograma de raios X da semente de micro-alumina.**

Na Figura 6.36 pode-se observar as curvas de DSC/TG para as amostras de A-1, micro-alumina e adição de 10% de semente. Nota-se que a micro-alumina pura apresenta um pico exotérmico por volta de 1279°C muito mais pronunciado que o observado para a amostra de A-1. Nenhuma perda de massa foi observada durante a transformação polimórfica, o que está de acordo com a literatura. A curva referente à mistura com adição de 10% de semente não apresenta nenhuma diferença em relação ao precursor, sendo que o pico exotérmico aparece em aproximadamente 1200°C.

Neste contexto, apesar de a micro-alumina não apresentar a fase alfa, necessária para sua atuação como semente, considerou-se a possibilidade de que esta alumina pudesse se transformar à fase alfa numa temperatura inferior a alumina de transição A-1 e então atuar como uma semente. Desse modo, foram realizados testes com adição de 10% desta possível semente no precursor (A-1).



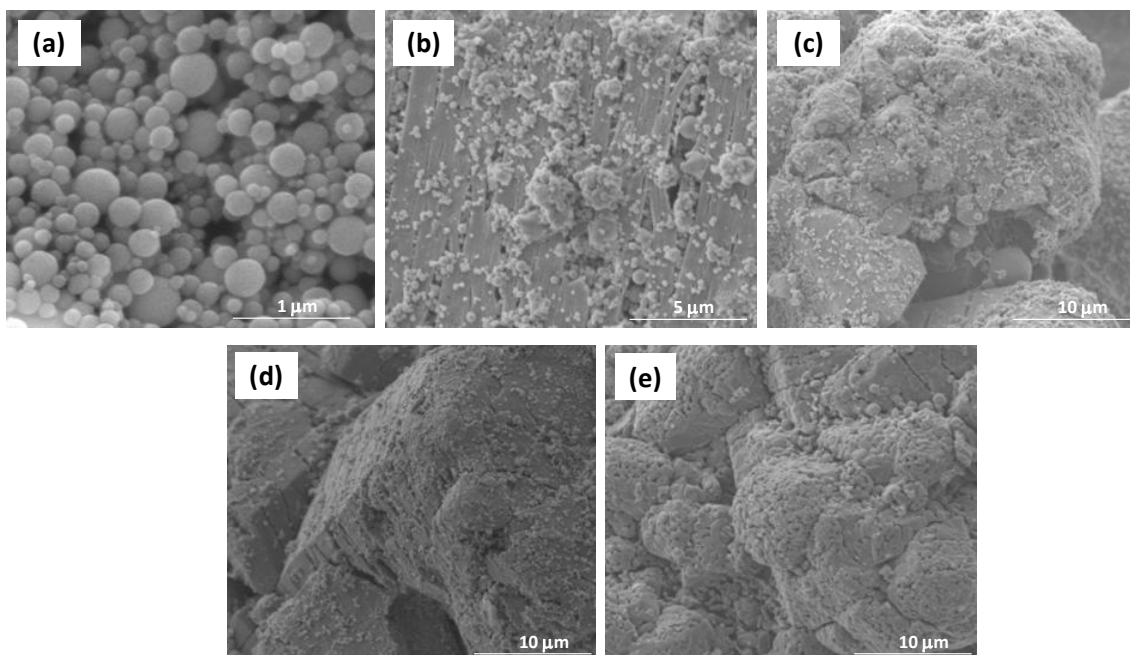
**Figura 6.36.** Curva de DSC/DTG das amostras de A-1, micro-alumina e adição de 10% de micro-alumina em A-1.

As amostras foram calcinadas e analisadas para as temperaturas de 1050, 1100, 1200 e 1300 °C, por 30 minutos. Entretanto, por meio das análises de difratometria de raios X (não apresentadas) foi possível observar a formação total à fase alfa apenas à 1300°C, faixa de temperatura superior a obtida para o precursor puro. Este fato pode ser melhor analisado pelos valores de área superficial obtidos para as misturas calcinadas, apresentados na Tabela 6.20 .

**Tabela 6.20.** Valores de área superficial para as amostras calcinadas do precursor e adições de 10% de semente (micro-alumina).

Temperatura (°C)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	
	A-1	10% microalumina
1050	53,9	50,4
1100	39,3	28,6
1200	8,0	7,8
1300	1,6	3,2

As análises de área superficial estão de acordo com os difratogramas obtidos. Nota-se os valores de área superficial para as misturas com a adição de semente estão muito próximas ao precursor puro (A-1), confirmando o fato de que a micro-alumina não agiu como semente nas condições de experimento utilizadas. Adicionalmente, a morfologia das amostras calcinadas foram analisadas por MEV e estão indicadas na Figura 6.37, a imagem da micro-alumina pura também foi incluída para comparação.



**Figura 6.37. MEV para as misturas de 10% micro-alumina: sem calcinar (a), calcinada à 1000°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d), 1300°C, por 30 minutos.**

As partículas de micro-alumina apresentaram uma morfologia esférica, com diâmetros variando de 100 a 400 nm. Para as misturas, com 10% de adição da semente, nota-se a presença destas esferas aderidas à superfície de agregados maiores, caracterizados pela alumina A-1. Com o aumento da temperatura de calcinação para 1300°C, os blocos de alumina de transição começam a desenvolver a morfologia característica das partículas de alumina alfa e já não foi possível diferenciar as partículas de micro-alumina antes aderidas à superfície.



De acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X e DSC, nota-se que a micro-alumina pura não possui nenhum teor de fase alfa em sua composição e, desse modo, não atende a todos os requisitos necessários para agir como uma semente na transformação polimórfica do precursor.

### **6.3.3 Avaliação da viabilidade de utilização de sementes no processo da Alcoa**

Os resultados obtidos para as adições de semente de A-1T (proveniente do processo da Alcoa) demonstraram que apesar do alto teor de alfa nestas aluminas, a sua granulometria e o método simples de adição utilizados não satisfazem as condições mínimas para que haja um contato eficiente entre semente e o precursor. Para as tentativas realizadas com adições de micro-alumina também não se observou o efeito semente pois apesar do tamanho adequado destas aluminas a fase alfa não estava presente.

Estes resultados comprovam o que já era esperado. A modificação da etapa de calcinação com a inclusão das sementes só se faz possível quando todas as condições necessárias forem atendidas: (1) material isoestrutural com a fase alfa e (2) contato eficaz entre precursor e semente. O contato será possível considerando-se o tamanho dos grãos das sementes e precursor e o método de homogeneização utilizado. A metodologia sol-gel se mostra a mais indicada neste caso, pois por meio de variações no pH e ponto isoelétrico das partículas é possível oferecer a ligação entre os materiais a serem calcinados. Entretanto, este método exige um alto controle de todas as suas etapas e para um processo em larga escala, como o da Alcoa, esta técnica dificilmente seria realizada de maneira eficiente. Neste sentido, conclui-se que o melhor aditivo para utilização em um processo que utiliza um calcinador de leito fluidizado, como o da Alcoa, seria a utilização de aditivos mineralizadores que atuam por meio de reações no estado gasoso.



## 7 CONCLUSÕES

O mecanismo de atuação do mineralizador  $\text{AlF}_3$  foi finalmente evidenciado por meio de análises realizadas por DTA-TG-MS. A emissão de gás HF durante a transformação à fase alfa endossa a teoria predita por Yamai e Saito em 1974, a qual cita a atuação de compostos gasos intermediários baseados na combinação de Al-O-F. Devido à formação de tais compostos o processo de transporte de massa, que deve ocorrer na transformação da alumina de transição à alumina alfa, é acelerado (em comparação ao mecanismo tradicional sólido-sólido), o que implica em uma redução substancial da temperatura de calcinação, bem como do tempo necessário para esta etapa.

A avaliação do possível mecanismo do  $\text{AlF}_3$  e sua comparação com as teorias citadas na literatura, foi de extrema importância para um melhor entendimento das limitações da utilização deste mineralizador no atual processo da Alcoa, bem como dos possíveis métodos para melhorar a eficiência deste aditivo. A elucidação do mecanismo também permite compreender o efeito do  $\text{AlF}_3$  no crescimento do cristal e na morfologia dos cristais obtidos.

O confinamento dos gases no ambiente de calcinação é um aspecto-chave para a boa eficiência do fluoreto. Este fator é limitante para o processo de produção da Alcoa Poços, onde o calcinador de leito fluidizado possui um sistema de ventilação, o qual acaba varrendo os gases ativos para fora do ambiente de calcinação.

A técnica de adsorção de fluoreto diretamente na superfície da alumina se mostrou eficaz e apresentou resultados similares para a redução de temperatura de calcinação para os experimentos realizados em laboratório. Esta técnica poderia ser facilmente adaptada ao processo da Alcoa trazendo melhorias no que diz respeito ao tempo de transição para fabricação de aluminas especiais. Entretanto, se faz necessário a realização de um teste em escala piloto para sua comprovação.

A metodologia utilizada para a adição de sementes (A-1T ou microalumina) não foi adequada para o bom funcionamento destes aditivos. Adicionalmente, a alumina de transição A-1T apresenta um tamanho de partícula muito grosseiro o que limita sua utilização como semente devido ao baixo contato fornecido para que ocorra a transformação. Neste sentido, tal metodologia não é adequada para utilização em um sistema de produção em larga escala devido à complexidade e ao controle necessário de todas as etapas para que o aditivo funcione corretamente.

As propriedades físico-químicas e morfológicas das aluminas calcinadas na presença de fluoreto foram fortemente alteradas quando em comparação com o precursor puro calcinado. De modo geral, um maior teor de flúor implica em um transporte de massa mais intenso, resultando em grandes cristais primários (diretamente proporcionais à temperatura de calcinação empregada). A utilização do  $\text{AlF}_3$  modificou a morfologia dos cristais para placas hexagonais enquanto uso de BFA gerou cristais sem morfologia definida. Devido a limitação do tamanho de cristal requerida pelos clientes da Alcoa, observou-se que teores maiores que 0,4 %-p. destes aditivos não são indicados devido ao intenso crescimento do cristal ( $> 3 \mu\text{m}$ ).

A adsorção de menores teores de fluoreto (0,2 e 0,1 %-p.) revelou propriedades mais interessantes no que diz respeito ao menor tamanho de cristal obtido, apesar da maior temperatura de calcinação utilizada. Cristais de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  foram obtidos para temperaturas na faixa de  $1100^\circ\text{C}$ . Estes resultados são importantes pois também implicam em uma redução considerável da emissão dos gases fluoreto e amônia no processo de adsorção do BFA.

Uma vez que o fluoreto está homogeneamente adsorvido no precursor, devido à etapa de lixivação/adsorção, a fase alfa obtida apresentou propriedades mais uniformes quando em comparação com o  $\text{AlF}_3$ , nas mesmas condições. Adicionalmente, observou-se menor quantidade de pedras após a etapa de calcinação o que pode significar menores riscos de empacotamento do leito no processo da Alcoa.

Dos testes realizados para redução do teor de sódio, o aditivo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mostrou-se eficiente e de simples utilização, reduzindo o teor de sódio para valores menores que 0,1 %. Entretanto, tal aditivo leva a emissão de gases extremamente corrosivos os quais precisam de um ambiente de calcinação controlado, o que não atenderia as condições atuais processo da Alcoa. Neste sentido, a etapa de lixiviação se mostra como a mais adequada, sendo que diferentes ácidos podem ser utilizados uma vez que a concentração dos mesmos seja mantida constante.

Finalmente, um teste em escala piloto para utilização da adsorção de fluoreto seria a próxima etapa mais indicada para uma possível melhoria do processo de calcinação e das propriedades das aluminas especiais produzidas na Alcoa Poços.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Construção de uma unidade de leito fluidizado em escala piloto para realização de testes com diferentes aditivos.
- 2) Avaliação da influência de novas fontes de  $\text{AlF}_3$  (diferentes estruturas cristalinas) na eficiência da mineralização, utilizando os mesmos parâmetros deste estudo.
- 3) Aprofundar os estudos com sementes, tentando adaptar os conhecidos métodos sol-gel para sua utilização em larga escala.
- 4) Estudo termodinâmico para obtenção do diagrama de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .
- 5) Estudo da combinação de  $\text{AlF}_3$  e o aditivo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para redução de temperatura e teor de sódio concomitantemente durante a calcinação.
- 6) Análise do impacto ambiental advindo da utilização do BFA, incluindo os mecanismos de formação de amônia, além dos efeitos relacionados à saúde e segurança.





## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **WORLD Aluminium.** Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production>>. Acesso em: 15 Maio 2015.
- [2] PANDOLFELLI, V. C. **Aspectos da caracterização e processamento do óxido de alumínio antes da sinterização.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos. 1984.
- [3] WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminium.** Alcoa Technical Paper n.19. [S.l.]. 1987.
- [4] HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A**, p. 359-374, 1999.
- [5] MUSSELMAN, L. Production Processes, Properties, and Applications for Aluminm-containing Hydroxides. In: HART, L. D. **Alumina Chemicals: science and technology handbook.** [S.l.]: [s.n.], 1990. p. 75-92.
- [6] KONISHI, M.; OKAMOTO, H.; TAKASHI, Y. Calcined Alumina: Manufacturing Methods, Characteristics and Application. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 28, n. 2, p. 76-79, 2008.
- [7] CARBONE, T. J. Production Processes, Properties, and Applications for Calcined and High-Purity Aluminas. In: HART, L. D. **Alumina Chemicals: science and technology handbook.** [S.l.]: [s.n.], 1990. p. 99-108.
- [8] PERANDER, L.; METSON, J. B.; KLETT, C. Two Perspectives on the Evolution and Future of Alumina. In: Light Metals, 2011, USA. **Proceedings...**São Diego: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). p. 151-155, 2011.
- [9] **WIKIPEDIA - Rotary Kiln.** Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Rotary\\_kiln](http://en.wikipedia.org/wiki/Rotary_kiln)>. Acesso em: 07 Agosto 2013.
- [10] GALLO, J. B. **Físico-química de superfície e a estabilidade de suspensões aquosas de alumina alfa.** Tese (doutorado) - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos. 2003.

- [11] FILHO, E. L. G. **Modelagem e Simulação de Calcinadores de Hidróxido de Alumínio em Leito Fluidizado**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRN. Rio de Janeiro. 2012.
- [12] WILLIAMS, F.; SCHIDMT, H. Flash- and CFB calciners, History and Difficulties of Development of Two Calcination Technologies. In: Light Metals, 2012, USA. **Proceedings...**Orlando: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)., p. 135-140, 2012.
- [13] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal structure and transition sequences. **Journal of American Ceramics Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2002, 1998.
- [14] GOODBOY, K. P.; DOWNING, J. C. Production Processes, Properties, and Application for Activated and Catalytic Aluminas. In: HART, L. D. **Alumina Chemicals: science and technology handbook**. [S.l.]: [s.n.], 1990. p. 93-98.
- [15] BENNET, I.; STEVENS, R. Calcination and phase changes in alumina. **British Ceramic Transactions**, v. 97, n. 3, p. 117-125, 1998.
- [16] WEFERS, K. Nomenclature, Preparation, and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides, and Trihydroxides. In: HART, L. D. **Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook**. [S.l.]: [s.n.], 1990. p. 13-20.
- [17] PARK, Y. Y. et al. A study on the preparation of fine and low soda alumina. **International Journal of Mineral Processing**, 2006. 126-132.
- [18] DEMOTT, D. S.; REDFERN, B. A. W. The deterioration of beta alumina during electrolysis. **Journal de Physique**, p. C7-423, 1976.
- [19] COOK, L. P. Phase Equilibria of Alumina. In: HART, L. D. **Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook**. [S.l.]: [s.n.], 1990. p. 48-71.
- [20] KAMEDA, I. Manufacturing Methods of Calcined Alumina, Its Characteristics and Application. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 30, n. 4, p. 250-257, 2010.
- [21] ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; GANTEAUME, M. Thermal Decomposition of Gibbsite Under Low Pressures: I. Formation of the Bohemite Phase. **Journal of Catalysis**, v. 36, p. 99-110, 1975.
- [22] INGRAM-JONES, V. J. et al. Dehydroxylation sequences of gibbsite and bohemite: study of differences between soak and flash calcination and of

particle-size effects. **Journal of Materials Chemistry.**, v. 6, n. 1, p. 73-79, 1996.

[23] WHITTINGTON, B.; ILIEVSKI, D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 89-97, 2004.

[24] HAREESH, U. S. **Chemical synthesis of sol gel alumina-silicon carbide nanocomposites**. Tese (doutorado) - School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University. Kottayam, India. 2000.

[25] SHELLEMAN, R. A.; MESSING, G. L. Liquid-Phase-Assisted Transformation of Seeded  $\gamma$ -Alumina. **Journal of American Ceramics Society**, v. 71, n. 5, p. 317-322, 1998.

[26] SALEM, R. E. P. **Síntese de pós de  $\alpha$ -alumina com adição de seeds através do método Pechini**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, UEPG. Ponta Grossa. 2012.

[27] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L.; HOWELL, P. R. The formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : The relevance of a 'critical size' and : Diffusional nucleation or 'syncro-shear'? **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1833-1841, 2001.

[28] NORDAHL, C. S.; MESSING, G. L. Thermal analysis of phase transformation kinetics in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seeded boehmite and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Thermochimica Acta**, v. 318, p. 187-199, 1998.

[29] YEN, F. S. et al.  $\theta$  to  $\alpha$ -phase transformation subsystem induced by  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  -seeding in boehmite-derived nano-sized alumina powders. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 283-293, 2003.

[30] OBERBACH, T. et al. Influence of different amounts of hematite seedings on the temperature of phase transformation of transition aluminas into corundum. **Thermochimica Acta**, v. 271, p. 155-162, 1996.

[31] KAO, H.; WEI, W. Kinetics and Microstructural Evolution of Heterogeneous Transformation of  $\theta$ -alumina to  $\alpha$ -alumina. **Journal of American Ceramics Society.**, v. 83, n. 2, p. 362-368, 2000.

[32] SHELLEMAN, R. A.; MESSING, G. L.; KUMAGAI, M. Alpha Alumina Transformation in seeded boehmite gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, p. 277-285, 1986.

- [33] XIE, Z. et al. Influence of different seeds on transformation of alumina hydroxides and morphology of alumina grains by hot-pressing. **Materials and Design**, v. 24, p. 209-214, 2003.
- [34] XIE, Z. et al. Influence of  $\alpha$ -alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminium hydroxide. **Materials Letters**, v. 57, p. 2501-2508, 2003.
- [35] URRETAVIZCAYA, G.; LOPEZ, J. M. P. Thermal Transformation of sol-gel alumina into  $\alpha$ -phase. Effect of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seeding. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 3, p. 375-385, 1992.
- [36] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 825-832, 1999.
- [37] YANAGIDA, H.; YAMAGUCHI, G.; KUBOTA, J. The role of water vapor in formation of alpha alumina from transient alumina. **Journal of the Ceramic Association Japan**, v. 74, n. 12, p. 371-378, 1966.
- [38] PIJOLAT, M.; DAUZAT, M.; SOUSTELLE, M. Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina. **Thermochimica Acta**, v. 122, p. 71-77, 1987.
- [39] WATERS, R. F. et al. High Temperature changes in Alumina Structure and Activity of Platinum-Alumina Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 415-416, 1960.
- [40] HRABE, Z. et al. The influence of water vapor on thermal transformations of boehmite. *J. Mater. Res.*, v. 7, n. 2, p. 444-449, 199.
- [41] OKADA, K. et al. Concentration effects of  $\text{Cs}^+$  additive on the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -to- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase transition. **Materials Letters**, v. 42, p. 175-178, 2000.
- [42] CHURCH, J. S.; NOEL, W. C.; TRIMM, D. L. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions. **Applied Catalysis A: General**, v. 101, p. 105-116, 1993.
- [43] XUE, L. A.; CHEN, I. W. Influence of additives on the  $\gamma$ -to- $\alpha$  transformation of alumina. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, p. 443-445, 1992.

- [44] OKADA, K.; AKIYOSHI, H. Effect of Divalent Cation Additives on the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -to- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase Transition. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 928-932, 2000.
- [45] BYE, G. C.; SIMPKIN, G. T. Influence of Cr and Fe on Formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of American Ceramic Society**, v. 57, n. 8, p. 367-371, 1974.
- [46] SAITO, Y. et al. Effects on Amorphous and Crystalline  $\text{SiO}_2$  Additives on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -to- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase Transitions. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 2197-2200, 1998.
- [47] SUWA, Y.; KOMARNENI, S.; ROY, R. Solid-state epitaxy demonstrated by thermal reactions of structurally diphasic xerogels: the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of Material Science Letters**, v. 5, p. 21-24, 1986.
- [48] MCARDLE, J. L.; MESSING, G. L. Transformation and micro-structure control in boehmite-derived Alumina by ferric Oxide seeding. **Advanced Ceramic Materials**, v. 4, p. 387-392, 1988.
- [49] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina. **Cerâmica**, v. 49, p. 55-60, 2003.
- [50] MCLEOD, C. T. et al. Aluminas for Tomorrow's Ceramics. In: SMOOTHERS, W. **Proceedings**. Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics. 1244: [s.n.], 1985. p. 1233.
- [51] LINDSAY, J. G.; GAILEY, H. J. **Process for reducing the soda content of alumina**. US Pat. 3.175.883, 30 Março 1965.
- [52] GITZEN, W. H. **Production of low-soda alumina**. US Pat. 3.092.453, 4 June 1963.
- [53] MIZRAH, T. E. A. **Process for manufacturing crystalline alumina**. US Pat. 4.487.765, 11 Dezembro 1984.
- [54] PEARSON, A. **Calcination of alumina with Mineralizers: Literature Review**. Alcoa Technical Center. Pittsburgh. 1993. (Relatório Técnico).
- [55] LI, J. et al. Influence of fluorides on phase transition of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transformation. **Ceramics International**, v. 33, p. 919-923, 2007.
- [56] ZIVKOVIC, Z.; STRBAC, N.; SESTAK, J. Influence of fluorides on polymorphous transformation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation. **Thermochimica Acta**, v. 266, p. 293-300, 1995.

- [57] EASLEY, M. et al. **Low Temperature Mineralization of Alumina**. US Pat. 6.203.773, 20 Março 2001.
- [58] WU, Y. et al. Influence of  $\text{AlF}_3$  and  $\text{ZnF}_2$  on the phase transformation of gamma to alpha alumina. **Materials Letters**, v. 52, p. 366-369, 2002.
- [59] WU, Y. et al. Preparation of platelike nano alpha alumina particles. **Ceramics International**, v. 27, p. 265-268, 2001.
- [60] ZIVKOVIC, Z. D.; PACOVIC, N.; FILIPOVIC, M. The effect of  $\text{AlF}_3$  on the calcination of aluminium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 32, p. 181-188, 1979.
- [61] FU, G.; WANG, J.; KANG, J. Influence of  $\text{AlF}_3$  and hydrothermal conditions on morphologies of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 743-748, 2008.
- [62] WÓJCIK, M. A. et al. High temperature modification of the morphology of corundum primary crystals of special alumina during calcination of aluminium trihydrate with mineralizers. In: Light Metals, 1998, USA. **Proceedings...Texas: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)**, p. 205-209, 1998.
- [63] GAUDON, M. et al. Fluorinated transition alumina with  $\text{Al}_{2-x/3}\text{O}_{3-x}\text{F}_x$  compositions: Thermal, chemical, structural and morphological investigations. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 129, p. 1173-1179, 2008.
- [64] PEARSON, A.; EASLEY, M. A. **Bench Scale Study of Aluminum Fluoride Hydrolysis at High Temperature**. Alcoa Technical Center (Relatório Técnico Interno). [S.l.]. 1994.
- [65] DAIMON, K.; KATO, E. Morphology of corundum crystallized by heating mixture of  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlF}_3$ . **Journal of Crystal Growth**, v. 75, p. 348-352, 1986.
- [66] YAMAI, I.; SAITO, H. Vapor phase growth of alumina whiskers by hydrolysis of aluminium fluoride. **Journal of Crystal Growth**, v. 45, p. 511-516, 1978.
- [67] KIM, H. S. et al. Effect of  $\text{AlF}_3$  seed concentrations and calcination temperatures on the crystal growth of hexagonally shaped  $\alpha$ -alumina powders. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3813-3818, 2014.

- [68] KIM, H. S.; KANG, M. Rapid crystal phase transformation into hexagonally shaped  $\alpha$ -alumina using  $\text{AlF}_3$  seeds. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. ISSN DOI 10.1007/s10971-013-3142-2.
- [69] HAVERKAMP, R. G. et al. Adsorption of Hydrogen Fluoride on Alumina. **Surface and Interface Analysis**, v. 19, p. 139-144, 1992.
- [70] USHIO, M. Crystal growth of thin-plate beta-alumina by liquid transport. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2981-2988, 1995.
- [71] TANG, Y. et al. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 337, p. 33-38, 2009.
- [72] GONG, W.-X. et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 126-133, 2012.
- [73] GHORAI, S.; PANT, K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 165-173, 2004.
- [74] GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. The defluoridation of water by acidic alumina. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2316-2324, 2012.
- [75] HARTMAN, P. The attachment energy as a habit controlling factor III. Application to corundum. **Journal of Crystal Growth**, v. 49, p. 166-170, 1980.
- [76] KIM, H. J. et al. Influences of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline  $\alpha$ -alumina. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 1521-1524, 2008.
- [77] SHAKLEE, C. A.; MESSING, G. L. Growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets in the HF- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system. **Journal of American Ceramic Society**, v. 77, n. 11, p. 2977-2984, 1994.
- [78] MALLEY, D. I. **Process for the production of alpha alumina**. Patente WO/1996/021619, 1996.
- [79] MARHANKA, J. E.; PEARSON, A.; SUSECH, S. W. **Small sized alpha alumina particles and platelets**. Patente WO 1990/015777, 1990.
- [80] MOHRI, M. et al. **Alpha alumina powder and process for its production**. Patente EU 0620188, 1994.

[81] GAN, B. K.; MADSEN, I. C.; HOCKRIDGE, J. G. In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to  $\alpha$ -alumina through calcination: effect of particle size and heating rate. **Journal of Applied Crystallography**, p. 697-705, 2009.

[82] BOUMAZA, A.; DJELLOUL, A.; GUERRAB, F. Specific signatures of  $\alpha$ -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite. **Powder Technology**, p. 177-180, 2010.